

**Galvanomagnetische und magnetische
Eigenschaften reiner Nickelfilme und deren
Beeinflussung durch die Adsorption von
Kohlenmonoxid**

von
Herbert Schneck
aus
Nürnberg

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Galvanomagnetische und magnetische
Eigenschaften reiner Nickelfilme und deren
Beeinflussung durch die Adsorption von
Kohlenmonoxid**

**Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg**

**zur
Erlangung des Doktorgrades**



**vorgelegt
von
Herbert Schneck
aus
Nürnberg**

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter: Prof. Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatter: Privat-Dozent

Dr. P. Wißmann



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von April 1974 bis Dezember 1976 im Institut
für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg unter
Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich
für die Anregung zu dieser Arbeit,
für sein stetes, engagiertes Interesse
an ihrem Fortgang und für die aus-
führlichen Diskussionen bei der
Deutung der Ergebnisse.

Inhalt

	Seite
Literaturverzeichnis	7
1. <u>Einleitung</u>	11
2. <u>Apparatur</u>	13
2.1 Vakuum-Apparatur	13
2.2 Magnet	13
2.3 Meßzellen	16
2.4 Elektronik	19
3. <u>Theoretische Grundlagen</u>	21
3.1 Widerstand ohne Magnetfeld	21
3.1.1 Reine Filme	21
3.1.2 Einfluß der Gasadsorption	23
3.2 Transporteigenschaften im Magnetfeld	26
3.2.1 Allgemeine Vorbemerkungen über Elektronen im Magnetfeld	26
3.2.2 Widerstandsänderung im Magnetfeld	27
3.2.3 Hall-Effekt	28
3.2.3.1 Schichtdickenabhängigkeit der Hall-Konstanten	29
3.2.3.3 Einfluß der Gasadsorption auf die Hall-Konstanten	33
4. <u>Experimentelle Ergebnisse</u>	36
4.1 Galvanomagnetische Eigenschaften reiner Filme	36
4.1.1 Qualitativer Überblick	36
4.1.1 Hall-Spannung und Sättigungsmagnetisierung	39
4.1.4 Diskussion	45
4.2 Schichtdickenabhängigkeit der untersuchten Größen	49
4.2.1 Spezifischer Widerstand ohne Magnetfeld	49

	Seite
4.2.2 Hall-Konstanten	51
4.2.2.1 Ordentliche Hall-Konstante	51
4.2.2.2 Außerordentliche Hall-Konstante	55
4.2.3 Magnetische Widerstandsänderung	57
4.2.4 Sättigungsmagnetisierung	57
4.2.5 Diskussion	61
4.3 Einfluß der CO-Adsorption auf die beobachteten Größen	62
4.3.1 Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Belegung	62
4.3.2 Änderung der galvanomagnetischen Meßgrößen in Abhängigkeit von der Belegung	65
4.3.2.1 Hall-Konstanten	69
4.3.2.2 Magnetische Widerstandsänderung	77
4.3.3 Diskussion	81
5. Zusammenfassung	91

Literaturverzeichnis

- 1) P. Wißmann, The Electrical Resistivity of Pure and Gas Covered Metal Films, in Springer Tracts in Modern Physics; Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Vol. 77 Surface Physics, Springer Verlag Berlin, 1975
- 2) G. Wedler and W. Wiebauer, Thin Solid Films 28 (1975) 65
- 3) S. Methfessel, R. Niedermayer und H. Mayer, Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1966 S. 550
- 4) W. Hellenthal, Z. Naturforsch. 14 a (1959) 722
- 5) G. Kneer und W. Zinn in R. Niedermayer und H. Mayer, Grundprobleme der Physik dünner Schichten, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1966, S. 438
- 6) A.F. Mayadas et.al., IEEE Transactions on Magnetics 11 (1975) 1039
- 7) R.M. Hornreich, H. Rubinstein and R.J. Spain, IEEE Transactions on Magnetics 7 (1971) 29
- 8) G. Wedler, Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim 1970
- 9) G. Wedler, Chemisorption, An Experimental Approach, Butterworth, London, 1976
- 10) G. Wedler, H. Papp, and G. Schroll, Surface Sci. 44 (1974) 463
- 11) G. Wedler, H. Reichenberger und H. Wenzel, Z. Naturforsch. 26 a (1971) 1452
- 12) G. Comsa, Thin Solid Films 4 (1969) 1
- 13) P.W. Selwood, Chemisorption and Magnetization, Academic Press, New York 1975 S. 107
- 14) U. Fuchs, Proc. Camb. Phil. Soc. 34 (1938) 100

- 15) E.H. Sondheimer, Adv. Physics 1 (1952) 1
- 16) A.F. Mayadas und M. Shatzkes, Phys. Rev. B 1 (1970) 1832
- 17) P. Wißmann, Thin Solid Films 5 (1970) 329
- 18) R. Suhrmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 60 (1956) 804
- 19) W.M.H. Sachtler und G.J.H. Dorgelo, Z. Phys. Chem. N.F. 25 (1960) 69
- 20) J. Friedel, Nuovo Cimento 7 (1958) 287
- 21) G. Wedler und P. Wißmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74 (1970) 934
- 22) J. R. Schrieffer, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 561
- 23) C. Kittel, Quantentheorie der Festkörper, Oldenbourg Verlag, München 1970 S. 233
- 24) A. Sommerfeld und H. Bethe, Elektronentheorie der Metalle, Springer Verlag, Berlin , 1967, S. 285
- 25) J.K. Blum und W. Göpel in Vorbereitung
- 26) A.W. Smith and R.W. Sears, Phys. Rev. 34 (1929) 1466
- 27) R. Jaggi et al. in Landolt-Börnstein, 6. Auflage, Bd. II/9 1 - 176
- 28) C.M. Hurd, The Hall Effect in Metals and Alloys, Plenum Press, New York 1972
- 29) N.H. Zebouni, R.H. Hamburg and H.J. Mackey, Physical Review Letters 11 (1963) 260
- 30) V.L. Gur'erich, Soviet Physics JETP 35 (1959) 464
- 31) S.B. Soffer, Physical Review 176 (1968) 861
- 32) W. Kirstein, Dissertation, Hamburg 1974
- 33) K. Böning, Phys. Kond. Mat. 11 (1970) 177
- 34) J. LeBas, Thin Solid Films 10 (1972) 429
- 35) E.M. Pugh, Phys. Rev. 36 (1930) 1503
- 36) J. LeBas, Thin Solid Films 10 (1972) 437
- 37) B. Cabrera and J. Torraja, An. Soc. Ensp. Fis. Quim. II (443) (1913) 525

- 38) G. Borelius, Ann. Phys. (Leipzig) 8 (1931) 262
- 39) P.W. Selwood, Adsorption and Collective Paramagnetism, Academic Press, New York 1962
- 40) J.C. Lecordier, Thin Solid Films 31 (1976) 359
- 41) G. Wedler und P. Wißmann, Z. Naturforsch. 23a (1968) 1538
- 42) G. Wedler und P. Wißmann, Z. Naturforsch. 23a (1968) 1544
- 43) G. Wedler und P. Wißmann, Thin Solid Films 2 (1968) 391
- 44) S. Ritz, Dissertation, Erlangen 1975
- 45) K. Eyrich, Zulassungsarbeit, Erlangen 1973
- 46) J. LeBas, C. R. Acad. Sc..Paris 268 (1969) 262
- 47) C. Vautier J. Physique 27 (1966) 531
- 48) O.A. Panchenko, Ukr. Fis. Zh. 11 (1966) 1140
- 49) A. Colombani and G. Goureaux, Structure and Properties of Thin Films , Wiley, New York, 1959, p. 393
- 50) H. Ehrenreich et al., Phys. Rev. 131 (1963) 2469
- 51) T. Amundsen et al., J. Phys. F: Metal Phys. 5 (1975) L43
- 52) T. Alstadheim und R. Risnes, Phil. Mag. 18 (1968) 885
- 53) W. Hellenthal, Z. Physik 151 (1958) 421
- 54) M.J. Klein and R.S. Smith, Phys. Rev. 109 (1958) 288
- 55) E.C. Crittenden and R.W. Hoffmann, Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 310
- 56) H.H. Jensen and A. Nielsen, Trans. Dan. Akad. Techn. Vidensk 2 (1953) 3
- 57) C.A. Neugebauer, Phys. Rev. 116 (1959) 1441
- 58) L. Valenta, Czech. J. Phys. 7 (1957) 136
- 59) Y. Gondo, H. Konno and Z. Funatogawa, J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 2345
- 60) V.B. Sandomirskii, Sov. Phys. IETP 25 (1967) 101
- 61) H. Papp, Dissertation, Erlangen 1972
- 62) N. Hansen und W.Littmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67 (1963) 970

- 63) R. Karplus and J.M. Luttinger, Phys. Rev. 95 (1954) 1154
- 64) Y.P. Irkin und V.G. Shavrov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 42 (1962) 1233
- 65) L.E. Gur'erich and I.N. Yassierich, Sov. Phys.-Solid State 4 (1963) 2091
- 66) O.F. Aczel and B.F. Rothenstein, Thin Solid Films 26 (1975) L7
- 67) B.F. Rothenstein and O.F. Aczel, Phys. Stat. Sol. 33 (1969) K125
- 68) J. Bauer et al., Surface Sci. 30 (1972) 701
- 69) J.J. Broeder et al., J. Chimie Physique (1957) 37
- 70) H. Suhl, J.H. Smith, and Pradeep Kumar, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 1442
- 71) E. Ilisca, Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 797
- 72) D.E. Eastman and J.K. Cashion, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1520
- 73) C. Kittel, Phys. Rev. 110 (1958) 1295
- 74) H. Wenzel, Dissertation, Hannover 1968
- 75) G. Wedler, M. Fonad, Z. Physik. Chem. N.F. 40 (1964) 12
- 76) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers und E.E. Latta, in Vorbereitung
- 77) A.B. Pippard, The Dynamics of Conduction Electrons, Blackie and Sons Ltd., London, 1965
- 78) A.H. Kahn and H.P.R. Frederikse, Solid State Phys. 9 (1959) 257
- 79) D. Shoenberg, Progress in low temperature physics 2 (1957) 226
- 80) A.E. Dunsworth and W.R. Datars, Phys. Rev. B. 7 (1973) 3435
- 81) C.S. Wang and J. Callaway, Phys. Rev. B 9 (1974) 4897
- 82) G.S. Krinchik, R.A. Svartsman, and Ya. Kipnis, JETP Lett. 19 (1974) 231
- 83) M.Ya. Azbel, Sov. Phys.-JETP 19 (1964) 634
- 84) G.S. Krinchik and E.A. Gan'shina, Sov. Phys.-JETP 38 (1974) 983
- 85) H. Escherich, Zulassungsarbeit, Erlangen 1976
- 86) N.F. Mott and H. Jones, The Properties of Metals and Alloys, Borer Publications, New York 1958

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit galvanomagnetischen Eigenschaften reiner, im Ultrahochvakuum aufgedampfter Nickelfilme und der Beeinflussung dieser Eigenschaften durch die Adsorption von Kohlenmonoxid. Unter galvanomagnetischen Eigenschaften sind dabei Transporteigenschaften im Magnetfeld zu verstehen, wobei hier vor allem Hall-Effekt und Magnetowiderstand und die daraus abzuleitenden Größen Sättigungsmagnetisierung, Remanenz und Koerzitivkraft betrachtet werden sollen. Der Anschluß an frühere Arbeiten wird durch die Leitfähigkeitsmessungen ohne Magnetfeld hergestellt.

Mit dieser Problemstellung wird eine Anzahl von Fragen angegangen, die sowohl von der rein naturwissenschaftlichen als auch von der technischen Seite her von Interesse sind. So beschäftigt sich die Grundlagenforschung mit den Transporteigenschaften dünner Metallfilme vor allem in der Hoffnung, aus dem Vergleich von experimenteller Schichtdickenabhängigkeit der Transporteigenschaften mit der Theorie charakteristische Größen wie freie Weglänge und Relaxationszeit bestimmen zu können¹⁾. Ebenso können die Transporteigenschaften im Magnetfeld zur Bestimmung solcher Parameter benutzt werden²⁾. Darüber hinaus liefern sie bei ferromagnetischen Filmen aber auch noch Informationen über magnetische Größen. So sollte durch Untersuchung solcher Filme ein Beitrag zur Frage der Schichtdickenabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung und damit nach der Existenz von "zweidimensionalem" Ferromagnetismus möglich sein³⁾. Des weiteren können Aufschlüsse über das Hysterese-Verhalten und die damit verbundene Frage nach Ein- oder Mehrdomänenmagnetisierung dünner Schichten erhalten werden⁴⁾⁵⁾. Dabei steht im Hintergrund stets als weitere Frage, inwieweit das magnetische Verhalten - insbesondere dünner Filme - durch Verunreinigungen bestimmt wird. Es wurde deshalb schon frühzeitig die Forderung erhoben³⁾, Untersuchungen an unter möglichst gut definierten Bedingungen hergestellten, also an im UHV aufgedampften Filmen vorzunehmen. Dennoch liegen bisher nur wenige Veröffentlichungen in dieser Richtung vor.

Das Problem des Ummagnetisierungsverhaltens leitet unmittelbar über zum technischen Einsatz solcher magnetischen Filme in Speicheranordnungen⁶⁾. Verwendung finden sie aber auch in magneto-optischen Bauelementen und speziell Filme von Nickel und Nickellegierungen wegen ihrer hohen Magnetostriktion in elektrischen Verzögerungsgliedern⁷⁾.

Das naturwissenschaftliche Interesse an der Beeinflussung galvanomagnetischer Eigenschaften dünner Metallschichten durch Adsorption erklärt sich vor allem daraus, daß bis heute der Mechanismus der Chemisorptionsbindung noch nicht restlos geklärt ist, obwohl zahlreiche Untersuchungen unter UHV-Bedingungen vorliegen⁸⁾⁹⁾. Neben der Bestimmung thermodynamischer Daten wie der Adsorptionswärme¹⁰⁾ wurden zur Klärung der elektronischen Vorgänge auch das Oberflächenpotential¹⁰⁾ und Transporteigenschaften wie Leitfähigkeit und Thermokraft¹¹⁾ untersucht. In diesem Rahmen sollte auch der Hall-Effekt und - wenn auch in geringerem Umfang - der Magnetowiderstand wertvolle Informationen liefern, ebenso wie andere magnetische Eigenschaften wie etwa Sättigungsmagnetisierung und Spinwellenspektrum. Allerdings ist gerade im Falle des Hall-Effekts festzustellen, daß die bisherigen Ergebnisse teilweise widersprüchlich¹²⁾ sind und bisher darüber hinaus noch keine exakte Belegungsabhängigkeit untersucht wurde. Da diese aber wesentlich für die theoretische Deutung ist, verdient sie besondere Beachtung.

Neben diesen grundsätzlichen Überlegungen darf nicht vergessen werden, daß die Adsorption einen Primärschritt zur heterogenen Katalyse darstellt und Untersuchungen auf diesem Gebiet auch von erheblichem technischen Interesse sind. Gerade das Ni-CO System verdient vor dem Hintergrund der Fischer-Tropsch-Synthese besondere Beachtung. Da auffällt, daß die Ferromagnetica Fe, Co und Ni katalytisch besonders aktiv sind, ist es gerade bei diesen Metallen naheliegend, sich auch aus katalytischen Gesichtspunkten mit dem Problem Adsorption und magnetische Eigenschaften zu beschäftigen¹³⁾.

2. Die Apparatur

Die Messungen wurden mit verschiedenen Anordnungen vorgenommen. Die ersten vorbereitenden Messungen wurden mit einer Ganzglas-Apparatur und der wie bei (2) beschriebenen Elektronik durchgeführt. Es zeigte sich, daß für Untersuchungen am Nickel sowohl in der Elektronik als auch bei der Vakuumherzeugung Änderungen erforderlich waren. Dabei entstand die nachfolgend beschriebene Apparatur.

2.1. Die Vakuumapparatur

Einen schematischen Überblick gibt Abb. 1. Zur Erzeugung des Vakuums diente ein Ganz-Metallpumpstand mit zwei Adsorptionspumpen und einer Ionengetterpumpe (60/min). Die Druckmessung im Vorvakuumteil erfolgte über ein Thermotron, für die Druckmessung im Hochvakuumteil waren zwei Ionisationsmanometer-Röhren vorhanden, eine für den Druckbereich $\geq 10^{-4}$ Torr und eine für die niedrigeren Drücke. Beide Röhren wurden über ein gemeinsames Anzeige- und Versorgungsgerät betrieben. Über Metallventile konnten der Vorvakuumteil und die Ionengetterpumpe abgetrennt werden. Bei M/G befand sich ein Metall/Glas-Übergang. Der gesamte Vorrats- und Dosierteil war aus Glas gefertigt. Die Gaszugabe erfolgte über Ampullen. Ein Vorratskolben sorgte für einen annähernd konstanten Druck, während durch die Dosierkapillare Zugaben gemacht wurden. Dadurch konnte die Zugabe in noch kleineren Schritten erfolgen, als durch die Ampullenfüllung vorgesehen war. Mit Ausnahme des Vorvakuumteils konnte die ganze Anordnung bei 250° C ausgeheizt werden.

2.2 Der Magnet

Zur Erzeugung des Magnetfelds stand ein wassergekühlter Brucker-Forschungsmagnet B-E 15 C 8 mit entsprechendem Netzgerät zur Verfügung. Der Magnet war fahrbar gelagert, um einen freien Zugang zur Meßzelle zu ermöglichen, wenn nicht gemessen wurde. Der Polschuhabstand konnte verändert werden und damit das maximal zur Verfügung stehende Magnetfeld, wie Abb. 2 zeigt. Man erkennt, daß im Interesse möglichst hoher Magnetfelder die Abmessungen der Meßzelle in Feldrichtung möglichst klein sein

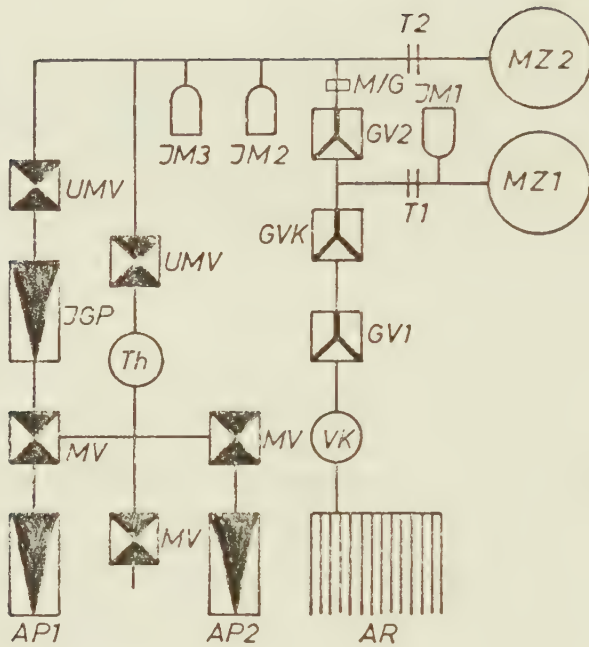


Abb. 1 Schematische Darstellung der Vakuumappartatur

- IM Ionisationsmanometer
- MZ Meßzelle
- GV Glasventil
- GVK Glasventil mit Kapillare
- M/G Metall-Glas-Übergang
- UMV UHV-Metallventil
- MV Metallventil
- Th Thermotron
- IGP Ionengetterpumpe
- AP Adsorptionspumpe
- VK Vorratskolben
- AR Ampullenrechen
- T Trennstelle

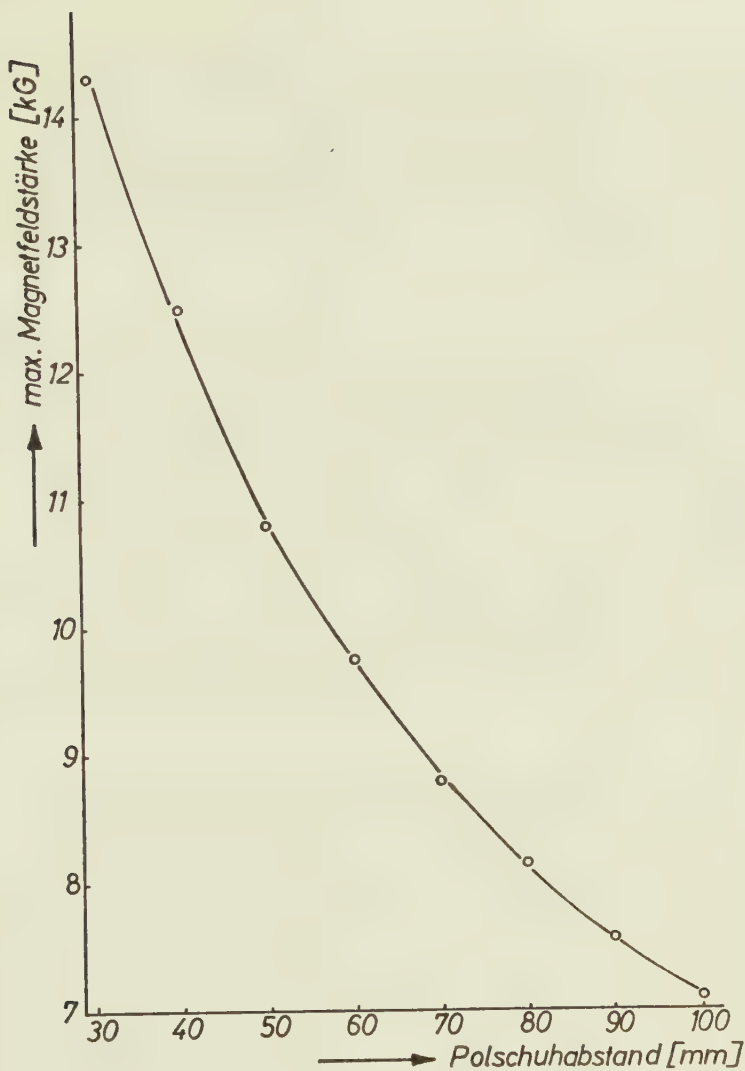


Abb. 2 Maximal erreichbares Magnetfeld in Abhängigkeit vom Polschuhabstand des Magneten

sollten. Die Feldstärke des Magneten konnte mit wählbarer Geschwindigkeit (zur Vermeidung von Induktionsspannungen darf die Geschwindigkeit nicht zu hoch gewählt werden) verändert werden. Im allgemeinen wurde während der Messung 10 min von 0 auf Vollast gefahren. Durch eine zusätzliche Umpoleinheit bestand außerdem die Möglichkeit, die Magnetfeldrichtung umzukehren.

2.3 Die Meßzellen

Die Meßzelle 1 war eine reine Glasmeßzelle und ähnlich der bei (2) beschriebenen (siehe Abb. 3). Allerdings betrug der Durchmesser nur 50 mm und es wurde deshalb auch auf den Einbau eines Schiebers zwischen Aufdampfwendel und Träger verzichtet. Meßzelle 1 wurde an der Trennstelle T1 angesetzt, wobei die Trennstelle T2 durch einen Blindflansch verschlossen wurde. Wurde nach der Vakuumherzeugung das Gasventil GV2 geschlossen, so stand dann für quantitative Gaszugaben ein reiner Glasteil (Zelle, Vorratskolben, Ampullenrechen) mit IM-Röhre zur Verfügung. Die Druckmessung erfolgte dabei über die Niederdruck IM-Röhre IM1. Diese Zelle war auch für Messungen bei tieferen Temperaturen besonders geeignet, weil z.B. flüssiger Stickstoff zur Kühlung leicht eingefüllt werden konnte.

Die Meßzelle 2 wurde an der Trennstelle T2 angeflanscht, wobei Trennstelle T1 zugeschmolzen wurde. Die Meßzelle 2 (siehe Abb. 4) war ebenfalls eine Glasröhre, die unten einen schuhförmigen Ansatz hatte. Dabei befand sich in der "Schuhspitze" die Aufdampfwendel, in der "Ferse" der Träger. Der Träger war über einen Metall-Glasübergang an einen UHV-Manipulator angesetzt, der ebenfalls über einen Metall-Glasübergang mit der äußeren Glasröhre verbunden war. Die Aufhängung erfolgte über einen stabilen Metallträger, der mit dem Manipulator verschraubt war. Der Manipulator ermöglichte es, die Abmessungen der Zelle in Meßrichtung klein zu halten (40 mm) und zum Aufdampfen den Träger durch eine 90° -Drehung zur Wendel hin zu wenden, wobei der Abstand zwischen Wendel und Träger relativ groß war (4 cm). Dadurch wurde ein ziemlich homogenes Schichtprofil erreicht, was insbesondere für die Untersuchung der Schicht-

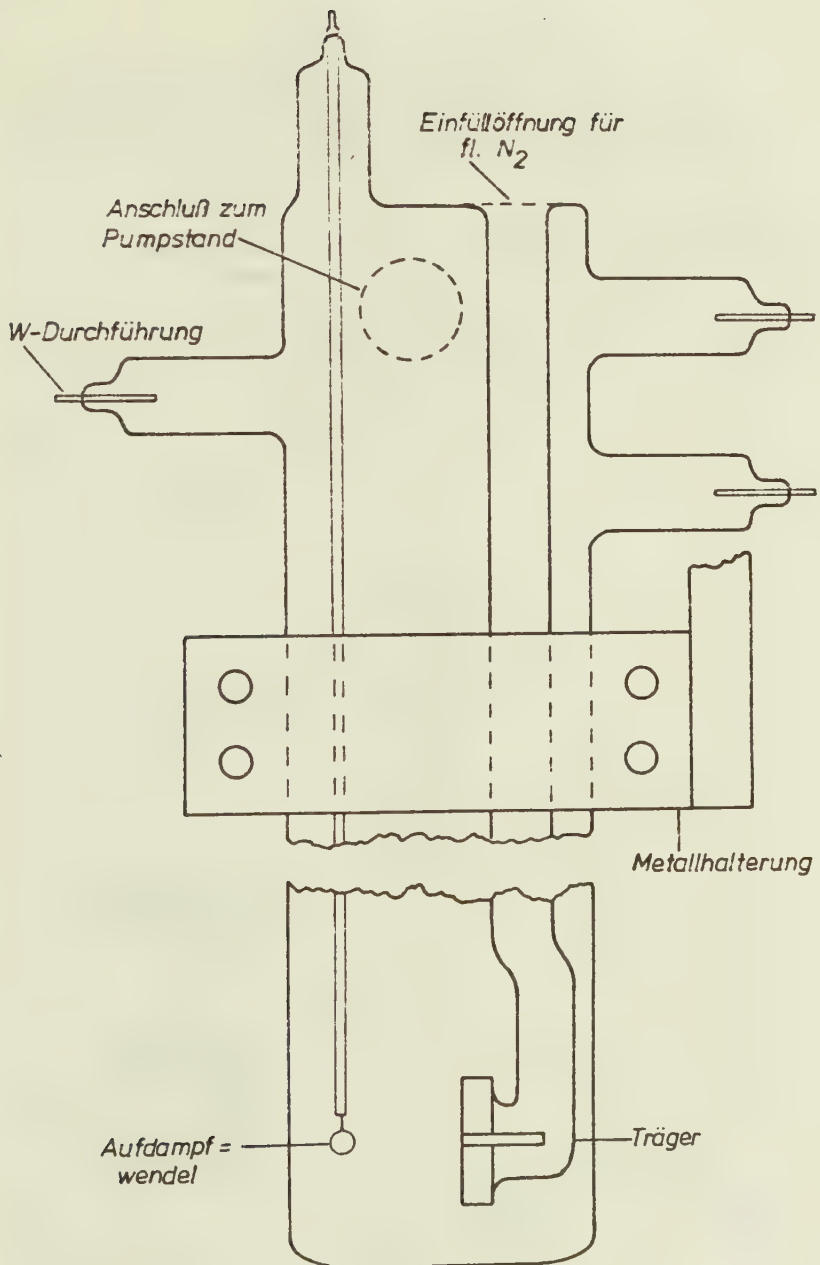


Abb. 3 Meßzelle 1

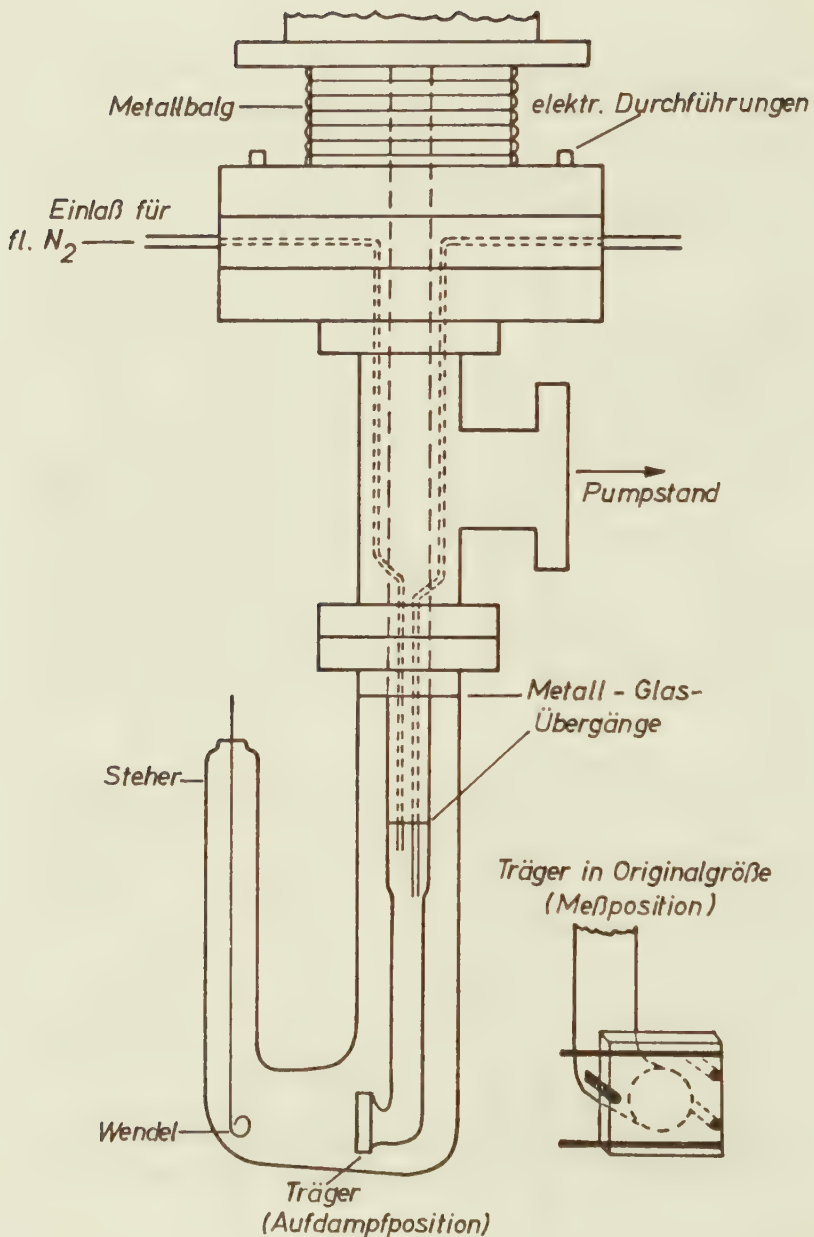


Abb. 4 Meßzelle 2

dickenabhängigkeit der Effekte von großer Bedeutung war. Ober elastische, dünne Metallröhrchen ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) konnte der Träger auch mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Bei längerem Einkühlen verstopften diese Röhrchen allerdings häufig durch ausfrierendes Wasser.

Die Meßzelle 3 wurde an der Trennstelle T1 angesetzt, wie Meßzelle 1. Es handelte sich dabei um eine Kugelzelle mit Gasbrause und ringförmigen Platinfolien als Kontakte zur Widerstandsmessung, wie z.B. bei (10) beschrieben. Die Aufdampfwendel befand sich dabei in der Kugelmittle und der Film wurde auf die Kugellinnenseite aufgedampft. Mit Hilfe eines größeren Dewar-Gefäßes konnte die gesamte Zelle von außen eingekühlt werden. Diese Zelle wurde für Eichmessungen des Widerstandes in Abhängigkeit von der Belegung verwendet.

2.4 Die Elektronik

Ein Blockschaltbild zeigt Abb. 5. Die Wolfram-Meßkontakte waren in den Glasträger eingeschmolzen und wurden zusammen mit der Glasfläche, auf die die Schicht später aufgedampft wurde, angeschliffen. Der Hall-Kontakt auf der einen Seite war als Doppel-Kontakt (H1 und H2) ausgebildet, so daß mit Hilfe des Kompensators K1 ohne angelegtes Magnetfeld bei eingeschaltetem Strom das gleiche Potential eingestellt werden konnte wie für den anderen Hall-Kontakt H3, d.h. die Spannung zu 0 kompensiert werden konnte. Die Stromzuführung erfolgte über die Stromkontakte S1 und S2, wobei über der am eingeschmolzenen Wolfram-Kontakt angepunkteten Platin-Stromzuführung S2 noch ein Platin-Rhodium-Draht angepunktet war, so daß mit Hilfe dieses Thermoelements die Temperatur am Träger gemessen werden konnte. Mit Hilfe des Meßstellen-Umschalters U1 konnten entweder die Stromkontakte (Stellung 1) zur Widerstandsmessung, die Thermoelement-Enden (Stellung 4) zur Temperaturmessung oder die Hall-Kontakte (Stellung 5) zur Messung der Hall-Spannung mit den Meßeinrichtungen verbunden und auch umgepolt werden. Die Spannungsmessung erfolgte entweder mit einem Digitalvoltmeter (max. Auflösung 0,1 μV) oder durch Kompensation. Zur Umschaltung zwischen beiden Meßeinrichtungen diente der Umschalter U2. Die Kompensation der Meßspannung erfolgte durch den Kompensator K2 und eine 12 V Spannung, die von einem Speisegerät geliefert wurde. Die Messung der Restspannung erfolgte dann

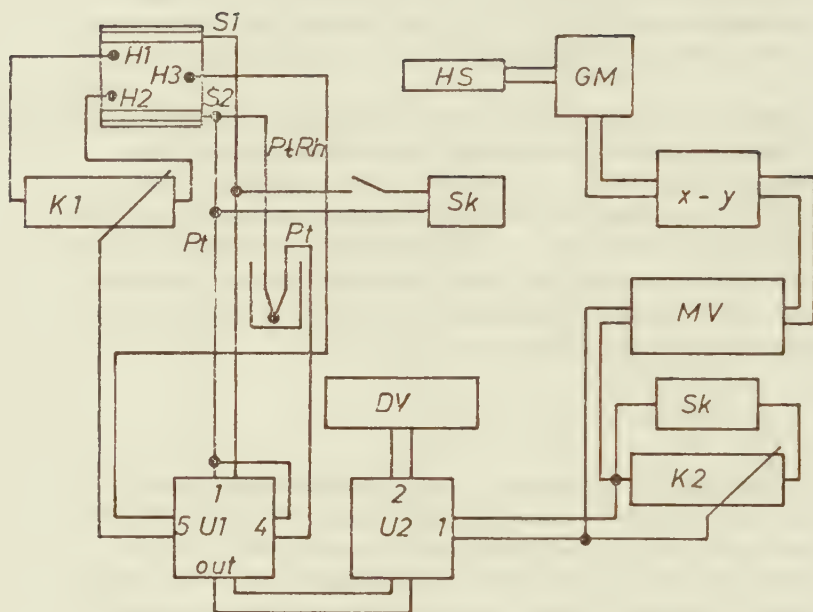


Abb. 5 Blockschaltbild der Elektronik

H1, H2, H3	Hall-Konstante
S1, S2	Stromkontakte
U1, U2	Umschalter
K1, K2	Kompensatoren
DV	Digitalvoltmeter
HS	Hall-Sonde
GM	Gauß-Meter
x-y	x-y-Schreiber
SK	Stromquelle bzw. Spannungsquelle
MV	Meßverstärker

entweder über ein Amplispot-Galvanometer oder ein Knick-Millivoltmeter. Beide Geräte besitzen einen Schreiberausgang, der auf die y-Achse eines x-y Schreibers gegeben wurde. Auf die x-Achse wurde der Ausgang eines Gauß-Meters gelegt, das über eine Hall-Sonde das Magnetfeld am Ort des Trägers maß. Auf diese Weise konnten die magnetische Widerstandsänderung (U1 in Stellung 1, Kompensation der Spannung ohne Magnetfeld durch K2) und die Hall-Spannung (U1 in Stellung 5, Kompensation der Spannung durch K2) kontinuierlich in Abhängigkeit vom Magnetfeld gemessen werden.

3. Theoretische Grundlagen

In diesem Teil sollen einige theoretische Grundlagen dargestellt werden. Es handelt sich dabei vor allem um die Transporteigenschaften dünner Metallfilme mit und ohne Magnetfeld und deren Beeinflussung durch Gasadsorption. Die damit verbundenen umfangreichen Problemstellungen sollen hier nur insoweit aufgezeigt werden, als sie in direkter Beziehung zur Interpretation der Meßergebnisse stehen.

3.1 Widerstand ohne Magnetfeld

3.1.1 Reine Filme

Da der Widerstand dünner Metallfilme in neuester Zeit ausführlich und zusammenfassend an anderer Stelle¹⁾ diskutiert wurde, kann sich die Darstellung hier auf das Wesentliche beschränken.

Beim Übergang vom kompakten Material zu dünnen Filmen werden die Transporteigenschaften mit abnehmender Dicke in immer stärkerem Maß durch den Einfluß der Grenzflächen bestimmt. Fuchs und Sondheimer¹⁴⁾¹⁵⁾ behandelten dieses Problem unter stark vereinfachenden Annahmen:

- a) Freies Elektronengas
- b) Isotrope Streuprozesse, Existenz einer mittleren freien Weglänge
- c) Schichtstruktur unabhängig von der Dicke

d) Gleiche, saubere und planparallele Oberflächen

Der von ihnen zunächst erhaltene Ausdruck ist für eine experimentelle Überprüfung ungeeignet. Für den Fall $d \gg l_0$ erhält man jedoch aus der Theorie einen einfachen, geschlossenen Ausdruck:

$$\rho = \rho_0 \left[1 + \frac{3}{8} (1-p) l_0/d \right] \quad (1)$$

ρ_0 = spezifischer Widerstand des kompakten Materials mit der gleichen Struktur wie der Film

l_0 = die mittlere freie Weglänge in einem solchen Material

d = Schichtdicke

p = Bruchteil der an der Oberfläche spiegelnd reflektierten Elektronen ($p = 1$ entspricht vollkommen spiegelnder Reflexion).

Es zeigt sich, daß bei Verwendung eines Faktors 0,435 an Stelle von $3/8$ eine bessere Anpassung der Gl. (1) an die exakte Sondheimer-Funktion im interessierenden Schichtdickenbereich erzielt wird. Die Bedingung $d \gg l_0$ geht dann über in $d \geq 1/10 l_0$.

In der darauffolgenden Zeit wurden zahlreiche Versuche gemacht, die Theorie über die Beschränkungen a bis d hinaus zu erweitern. Der Einfluß der Schichtstruktur (siehe c) wurde insbesondere von Mayadas und Shatzkes¹⁶⁾ und Wißmann¹⁷⁾ in Rechnung gestellt, indem sie den Einfluß der Streuung an den Korngrenzen berücksichtigen. Für den Fall, daß der Kristallit-Durchmesser D etwa gleich der Schichtdicke d ist - was für nicht zu dicke Schichten erfüllt ist¹⁾ - kann Gleichung (1) durch einen Korrekturfaktor verbessert werden. Dabei ist etwas problematisch, daß die Bedingung $d \approx D$ erfüllt sein muß.

Andererseits erhält man eine Schichtdickenabhängigkeit von ρ auch, wenn man die Streuung von Elektronen an Streuzentren an der Oberfläche betrachtet¹⁾.

Man erhält
$$\rho = \rho_0 \left[1 + Z \cdot A \cdot l_0/d \right] \quad (2)$$

wo Z die Anzahl der Streuzentren pro cm^2 Oberfläche und A der Streuquerschnitt dieser Zentren ist. Eine ganz ähnliche Beziehung läßt sich bei Berücksichtigung der Streuung an Streuzentren erhalten, die an den inneren Korngrenzen lokalisiert sind.

Gleichung (2) entspricht formal Gleichung (1), wenn man

$$0,435 \cdot (1 - p) = Z \cdot A$$

setzt.

Aus Gleichung (1) läßt sich durch Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Werten aus der Auftragung $\rho \cdot d = f(d) (1 - p) \cdot l_0$ ermitteln. Für $p = 0$ läßt sich so eine untere Grenze für l_0 abschätzen.

3.1.2 Einfluß der Gasadsorption auf den Widerstand

Für die Beeinflussung des Widerstandes dünner Metallfilme durch adsorbierte Gasmolekeln wurden im Laufe der Zeit verschiedene Theorien entwickelt. Sie sind in ähnlicher Weise auch für die magnetische Widerstandsänderung und den Hall-Effekt von Bedeutung und sollen deshalb im folgenden kurz dargestellt werden.

Das Elektronenzahlmodell

Von Suhrmann¹⁸⁾ wurde ein direkter Übergang von Elektronen zwischen Metall und adsorbierten Molekeln angenommen, so daß sich die Zahl der freien Ladungsträger im Metall verändert. Es ist leicht einzusehen, daß für den Fall des freien Elektronengases die relative Widerstandsänderung direkt proportional zur Zahl n der pro Fläche adsorbierten Teilchen und umgekehrt proportional zur Schichtdicke ist, also:

$$\Delta \rho / \rho = k_1 \cdot n / d$$

Für den Fall, daß das adsorbierte Teilchen ein Elektron abgibt, sollte auf diese Weise eine Widerstandserniedrigung, im anderen Fall eine Widerstandserhöhung zu erwarten sein. Eine Widerstandserniedrigung wurde an sauberen Filmen bei kleinen Belegungen allerdings noch nicht beobachtet.

Das Schichtdickenmodell

In diesem Modell wird - wie zuerst von Sachtler¹⁹⁾ vorgeschlagen - angenommen, daß durch die Chemisorption die obersten Atomlagen ihren metallischen Charakter verlieren und sich damit die effektive Schichtdicke vermindert. Für nicht zu geringe Schichtdicken ergibt sich für die Änderung des Widerstandes dann im wesentlichen:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = k_2 \cdot n/d \quad (4)$$

Auf diese Weise können allerdings nur Widerstandszunahmen erklärt werden.

Fuchs-Sonderheimer-Modell

Wenn die Streuung an den Filmoberflächen nicht ohnehin schon völlig diffus ist ($p = 0$), was im allgemeinen nicht anzunehmen ist, kann durch die Adsorption eine Erniedrigung von p bewirkt werden, indem die adsorbierten Teilchen als zusätzliche Streuzentren wirken. Da gelten sollte $\Delta p \sim n$, findet man:

$$\Delta \rho = k_3 \cdot n/d \quad (5)$$

Das Legierungsmodell

Die Tatsache, daß adsorbierte Gasmolekeln als Streuzentren wirken können, kann losgelöst vom Fuchs-Sonderheimer-Modell noch in einem allgemeineren Licht betrachtet werden. Von Untersuchungen an Legierungen her ist bekannt, daß die zulegierten Atome bei kleinen Konzentrationen ("dilute alloys") als Streuzentren betrachtet werden können²⁰⁾. Die Wirkung solcher Streuzentren ist ein Problem, das durch Methoden der Festkörperphysik gut beschrieben ist. Für den Fall, daß die Legierungsatome statistisch verteilt sind, bewirken sie eine Erhöhung des Widerstandes durch eine Störung der Gitterperiodizität. Dies gilt im Prinzip auch bei höheren Konzentrationen. Betrachtet man z.B. das mischungslückenfreie binäre Legierungssystem Gold-Silber, so nimmt der Widerstand

bis 50% Gold stetig zu, um dann, wenn sich das Gitter dem des reinen Goldes nähert, wieder entsprechend abzunehmen.

Dieser Sachverhalt wird durch die Nordheim-Regel beschrieben. Bei kleinen Konzentrationen ist die Widerstandserhöhung proportional zur Zahl der Streuzentren. Von Wißmann¹⁾ wurde ein ähnlicher Mechanismus als "Streu-modell" auf die Widerstandsänderung bei der Adsorption angewendet. Dabei erhält man:

$$\Delta\rho = A \rho_0 l_0 n/d$$

A = Streuquerschnitt

Andererseits sollte man auch den Fall berücksichtigen, daß in Legierungen mit zunehmender Dotierung die Legierungsatome ein Untergitter bilden, was infolge der Translationssymmetrie dann eine vorübergehende Widerstandserniedrigung zur Folge hat. Diese für den Fall von Legierungen entwickelten Überlegungen sollten sich - freilich mit Einschränkungen - auch auf Adsorptionssysteme übertragen lassen. Man könnte dann das bei mehreren Adsorptionssystemen beobachtete Widerstandsminimum bei Vollbelegung damit erklären, daß alle Adsorptionsplätze besetzt sind und damit ein - von der Oberflächenrauigkeit abgesehen - translations-symmetrisches zweidimensionales Gitter entsteht.

Zur Erklärung der Widerstandsabnahme bei höheren Belegungen könnte auch die von Schrieffer²²⁾ entwickelte Vorstellung herangezogen werden, daß sich dann ein gefülltes Adatomband ausbildet, so daß die energetische Wechselwirkung der Metallelektronen mit den Adatomen, d.h. die diffuse Streuung geringer wird.

Betrachtet man zusammenfassend die zur Beschreibung des Adsorptionseinflusses auf die Leitfähigkeit entwickelten Modelle, so fällt zunächst auf, daß sich bei allen Modellen eine nahezu gleiche Schichtdickenabhängigkeit ergibt, so daß aus der Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit - so lange nicht alle Parameter wohl bekannt sind - nicht entschieden werden kann, welcher Mechanismus vorliegt. Weitere Informationen könnten hier durch systematische Veränderung der Aufdampfbedin-

gungen und damit der Schichtstruktur gewonnen werden, wodurch z.B. der Einfluß der Korngrenzen deutlich würde. Während das Sachtler'sche Modell nur Widerstandserhöhungen bei der Adsorption erklärt, erklärt das Suhrmann'sche Modell prinzipiell auch eine Widerstandsabnahme bei Adsorption unter Elektronenabgabe. Eine solche Widerstandsabnahme wurde aber bei kleinen Belegungen experimentell noch nicht beobachtet. Weiterhin liefert die quantitative Auswertung der Schichtdickenabhängigkeit des Adsorptionseffektes bei konsequenter Anwendung dieses Modells physikalisch nicht sinnvolle Werte⁷⁵⁾. Das Legierungsmodell und damit im Prinzip auch das Fuchs-Sondheimer-Modell erklären sowohl einen Widerstandsanstieg als auch einen Abfall. Vermutlich spielen alle hier dargelegten Vorstellungen gleichzeitig eine gewisse Rolle, so daß letztlich die Frage bleibt, welcher Mechanismus bei einer bestimmten Schichtdicke und Bedeckung der dominierende ist.

3.2. Transporteigenschaften im Magnetfeld

3.2.1. Allgemeine Vorbemerkungen über Elektronen im Magnetfeld

Wenn an ein Metall ein Magnetfeld angelegt wird, so hat dies für Metall-elektronen zwei wesentliche Konsequenzen:

- a) Auf ein freies im Magnetfeld bewegtes Elektron wirkt die Lorentz-Kraft. Diese Kraft steht stets senkrecht auf der Bewegungsrichtung, d.h. das Elektron beschreibt eine Kreisbahn ohne daß Arbeit verrichtet wird, das Elektron bewegt sich also auf Bahnen konstanter Energie. Im Kristall sind Bahnen konstanter Energie die Fermi-Flächen. Fermi-Flächen sind eigentlich als Flächen im k-Raum definiert, entsprechen aber - da der k-Raum in den realen Raum transformiert werden kann - damit auch Flächen gleicher Geometrie im realen Raum. Je nach Krümmung der Flächen haben die darauf bewegten Ladungen Elektron- oder Lochcharakter.
- b) Die zweite Veränderung durch das Anlegen eines Magnetfeldes zeigt die Quantenmechanik. Der Hamilton-Operator H eines Elektrons im Magnetfeld ergibt sich zu²³⁾:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2$$

(p = Impuls, m = Masse des Elektrons, A = Vektorpotential)

Mit der Landau-Eichung $\vec{A} = H (0,0,z)$ ergeben sich die Energieeigenwerte

$$\epsilon = \left(\lambda + \frac{1}{2}\right) \omega_c + \frac{1}{2m} k_z^2$$

wobei $\lambda = 1, 2, 3, \dots$, $\omega_c = \frac{eH}{m \cdot c}$

Für eine Bewegung in der x-y Ebene erhält man also diskrete Energiewerte mit dem Abstand $\hbar\omega_c$, wobei ω_c die Zyclotronresonanzfrequenz ist.

3.2.2. Widerstandsänderung im Magnetfeld (Magnetowiderstand)

Bei nichtferromagnetischen Metallen wird beim Anlegen eines Magnetfeldes eine Widerstandserhöhung beobachtet. Dies kann man sich in einem einfachen Bild dadurch erklären, daß die Ladungsträger durch die Lorentz-Kraft aus ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung abgelenkt werden. Die Schichtdickenabhängigkeit dieses Effekts wurde von Sondheimer im Rahmen einer allgemeinen Transporttheorie im Magnetfeld behandelt¹⁵⁾. Bei ferromagnetischen Metallen allerdings beobachtet man insgesamt eine Widerstandsabnahme. Dies kann nach Sommerfeld und Bethe²⁴⁾ u.a. dadurch erklärt werden, daß durch die Ausrichtung der Spins im Magnetfeld eine zusätzliche Gitterperiodizität erreicht wird. Überschreitet das angelegte Magnetfeld die Sättigungsmagnetisierung ist die Widerstandsabnahme entsprechend kleiner und proportional zum angelegten Feld. Im folgenden soll die Widerstandsabnahme bis zur maximalen Feldstärke mit ΔR_{mag} bezeichnet werden, die lineare Widerstandsabnahme pro Kilogauss oberhalb der Sättigungsmagnetisierung mit $\Delta R_{\text{mag } 0}$. Bei der Adsorption sollte eine Wechselwirkung der Spins des Metalls mit denen der adsorbierten Molekeln erfolgen. Dafür spricht die experimentell beobachtete Beeinflussung des Spinwellenspektrums bei der Adsorption²⁵⁾. Dies bedeutet aber eine aperiodische Störung der ausgerichteten Spins, d.h. ein Teil der durch die Ausrichtung bedingten Widerstandsabnahme wird rückgängig gemacht.

3.2.3 Hall-Effekt

Die für die Untersuchung des Hall-Effekts im allgemeinen verwendete Geometrie ist die Sonderheimer-Geometrie. Dabei stehen Strom, Magnetfeld und Hall-Feld jeweils senkrecht aufeinander, wobei das Magnetfeld senkrecht zur Schicht gerichtet ist. Die Hall-Spannung entsteht durch unter dem Einfluß der Lorentz-Kraft abgelenkte Ladungsträger. Die Hall-Spannung V_H ist beim Vorliegen einer Ladungsträgersorte im kompakten Material gegeben durch

$$V_H = R_H \cdot B \cdot j$$

B = angelegte Magnetfeldstärke, j = Stromdichte

Für die Hall-Konstante R_H ergibt sich $R_H = \frac{1}{n \cdot e}$ ($n \cdot e$ = Ladungsträgerkonzentration), wobei ein negatives Vorzeichen überwiegende Elektronenleitung, ein positives Vorzeichen überwiegende Lochleitung bedeutet. Im allgemeinen Fall muß berücksichtigt werden, daß verschiedene Ladungsträgersorten vorliegen können. Bei dünnen Filmen und anisotroper Streuung ist die obengenannte einfache Beziehung für die Hall-Konstante nicht mehr gültig.

Bei Ferromagnetica liegen darüber hinaus insofern noch besondere Verhältnisse vor, als die Hall-Spannung über das innere Magnetfeld eng mit dem Magnetisierungsverhalten korreliert ist²⁶⁾. Grundsätzlich muß man unterscheiden zwischen dem Bereich unterhalb der Sättigungsmagnetisierung mit einem steilen linearen Anstieg der Hall-Spannung mit der Steigung R_{HE} (außerordentliche Hall-Konstante) und dem Bereich oberhalb der Sättigungsmagnetisierung mit einem flacheren Anstieg der Steigung R_{HO} (ordentliche Hall-Konstante). Der Schnittpunkt der beiden linearen Kurvenzweige liefert die Sättigungsmagnetisierung B_S ²⁷⁾. Man kann also im Prinzip aus der Hall-Spannung in Abhängigkeit vom Magnetfeld B_S bestimmen. Die ordentliche Hall-Konstante entspricht weitgehend der bei nichtferromagnetischen Metallen beobachteten Hall-Konstanten und ist unabhängig vom Magnetisierungsverhalten.

Im Fall des Nickels wurde das elektrische Verhalten häufig mit einem Zweibandmodell beschrieben, d.h. einem s-Band mit elektronenartigen und einem d-Band mit lochartigen Ladungsträgern. Da Nickel die gleiche Zahl von Elektronen und Löchern besitzen sollte, wäre nach diesem Modell zumindest bei genügend hohen Feldstärken im Gegensatz zum experimentellen Befund keine Hall-Spannung zu erwarten (Kompensation)²⁸. Nähere Untersuchungen zeigen, daß das d-Band des Nickels bedingt durch Austauschwechselwirkung aufspaltet in zwei Unter-Bänder mit "spin up" und "spin down" mit elektronen- bzw. lochartigen Ladungsträgern, so daß insgesamt elektronenartige Ladungsträger überwiegen, was das negative Vorzeichen der ordentlichen Hall-Konstanten und zusammen mit der dominierenden Spinrichtung²⁸) auch das der außerordentlichen Hall-Konstanten erklärt. Die Fermi-Fläche dieser für den Hall-Effekt verantwortlichen "spin up" Elektronen ist weitgehend sphärisch mit Ausbuchtungen in den 111-Richtungen, also der des Kupfers sehr ähnlich²⁸).

Die Größenordnung der außerordentlichen Hall-Konstanten kann allein durch die im wachsenden internen Magnetfeld stärker werdende Lorentz-Kraft nicht erklärt werden. Es muß also noch ein weiterer Mechanismus in Betracht gezogen werden. Dabei gehen alle theoretischen Ansätze davon aus, daß dies eine asymmetrische Streuung sein muß, d.h. daß die Wellenfunktion nach der Streuung nicht invariant ist gegen die Einfallsrichtung auf das Streuzentrum. Allerdings gehen die theoretischen Ansätze auseinander, was die Natur dieser Streuzentren und des eigentlichen Streuvorgangs betrifft. Diskutiert wurden als solche Zentren atomare Verunreinigung und Gitterfehler, thermische Unordnung des Spinsystems bei niedrigen Temperaturen und Phonen bei höheren Temperaturen. Zusätzlich zur eigentlichen Streuung wird im allgemeinen das Vorliegen einer Spin-Bahn-Wechselwirkung angenommen, die für die Asymmetrie verantwortlich ist²⁸).

3.2.3.1 Die Schichtdickenabhängigkeit der Hall-Konstanten

Von Sondheimer¹⁵) wurden für die Schichtdickenabhängigkeit der Hall-Konstanten für zwei Grenzbereiche analytische Näherungen angegeben, wobei die Voraussetzungen dieselben sind wie bei der Schichtdickenab-

hängigkeit des Widerstandes.

Es sollte gelten:

$$\text{für } d \gg l_0: R_H \approx R_{H\infty}$$

$$\begin{aligned} &\text{und für } d \ll l_0: \\ &p \ll 1: R_H = R_{H\infty} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{1-p}{1+p} \cdot \frac{l_0/d}{l_n(l_0/d)^2} \end{aligned}$$

Für den dazwischen liegenden Schichtdickenbereich findet man keine geschlossenen Ausdrücke, so daß man auf numerische Näherungen angewiesen ist. In diese Näherungen gehen als wichtige Parameter der Oberflächenreflektionsparameter p und das Verhältnis von Schichtdicke d und Zyklotronradius r ein. Führt man die Berechnungen mit einer genügenden Zahl von Iterationen durch, so ergibt sich, daß die Hall-Konstante (ebenso wie der Magnetowiderstand) als Funktion der Schichtdicke und des Magnetfelds oszilliert, also $R_H = f(B \cdot d)^{29)30)}$. Das Entstehen dieser Sondheimer-Oszillationen soll im folgenden kurz plausibel gemacht werden. Betrachtet wird ein Elektron, dessen Ausgangsimpuls eine Komponente in Richtung der Stromdichte j und eine kleinere in Richtung des Magnetfelds H habe. Ein solches Elektron wird sich unter dem Einfluß der Lorentz-Kraft von der Schichtunterseite auf einer Spiralbahn auf eine der Grenzflächen hin bewegen (siehe Abb. 6a) Dabei läuft das Elektron auf einem Teil seiner Kreisbahn gegen das Hall-Feld E_H an und gibt Energie ab, auf dem anderen Teil der Kreisbahn bewegt es sich mit dem Hall-Feld und wird durch dieses beschleunigt, nimmt also Energie auf. Wenn man nun annimmt, daß das Elektron bei der Streuung an der Oberfläche seine Energie verliert, d.h. daß diffuse Streuung vorliegt, so kann man zwei Extremfälle unterscheiden. Einmal vollendet das Elektron bis zum Stoß mit der Oberfläche eine oder mehrere ganze Kreisbahnen, der Energieaustausch mit dem Hall-Feld ist in der Summe dann Null. Im anderen Fall beendet das Elektron seinen Weg gerade nach einer halben bzw. nach $n + 1/2$ Kreisbahnen. Damit verliert es insgesamt Energie. Die Zahl der vollendeten Kreisbahnen variiert mit dem Magnetfeld und der Schichtdicke, was zu Oszillationen bezüglich der Energie der Elektronen und damit der Transporteigenschaften führt. Sei t_d die Zeit zum Durchlaufen des Weges senkrecht zur Schicht der maximal gleich

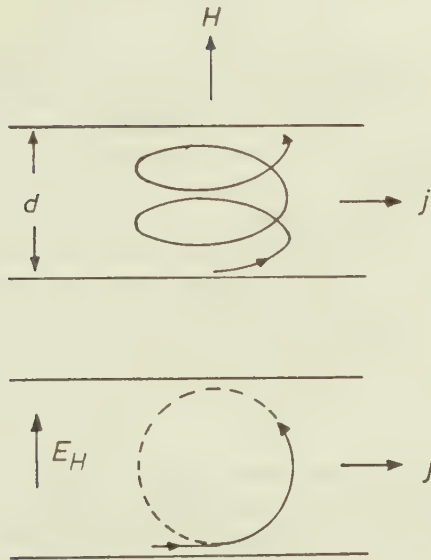


Abb. 6a Seitenansicht und Aufsicht der schematischen Bahn eines "freien" Elektrons im Magnetfeld
 E_H = Hall-Feld, j = Stromdichte, H = Magnetfeld

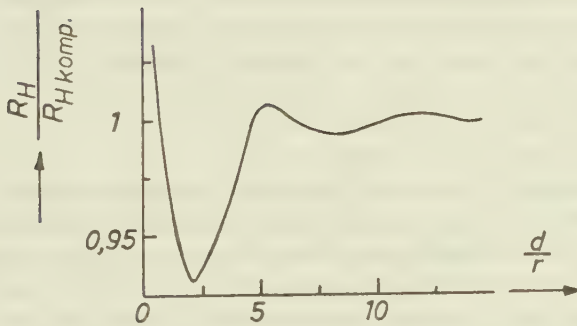


Abb. 6b Theoretisch berechnete Sondheimer-Oszillationen für freies Elektronengas nach Zebouni

der Schichtdicke d ist und τ_c die Zeit für einen Umlauf auf der Kreisbahn, so ergibt sich als Bedingung für die Periode²⁸⁾:

$$t_d = n \cdot \tau_c$$

$$\text{mit } n = 1, t_d = \frac{d}{v} \quad (v = \text{Elektronengeschwindigkeit}), \tau_c = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi m c}{e \cdot B}$$

$$\text{und } v = \pm \frac{h}{2\pi m} \left(\frac{\partial A}{\partial K} \right) \quad (A = \text{Fermi-Fläche, } K = \text{Wellenzahl})$$

$$\text{folgt dann } \Delta(B \cdot d) = \text{const.} \left(\frac{\partial A}{\partial K} \right)$$

Voraussetzung für die Beobachtbarkeit des Effekts ist, daß die freie Weglänge im Inneren der Schicht groß genug ist für ganze Umläufe, also $\omega_c \tau_c \geq 1$, weshalb die Experimente häufig bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Da der beobachtete Effekt die Summe der Einzeleffekte darstellt, die von vielen Elektronen mit unterschiedlichen Ausgangsimpulsen hervorgerufen werden, werden solche Teile der Fermi-Fläche den wesentlichen Beitrag liefern, auf denen sich viele Elektronen mit gleichem Impuls befinden (Extremalbahnen). Bei nichtsphärischen Fermiflächen wird die Periode der Sondheimer-Oszillationen durch das $(\partial A / \partial K)_{\text{extr}}$, d.h. also durch die Krümmung der Fermi-Fläche, von der kristallographischen Richtung abhängig, so daß man auf diese Weise Informationen über die Bandstruktur erhalten kann. Abb. 6b zeigt den Verlauf der Hall-Konstanten nach numerischen Berechnungen von Zebouni et al.²⁹⁾ für $p = 0$ (völlig diffuse Reflexion) und $q = 0,02$, wobei $q = d/l_0$ ist. (l_0 = freie Weglänge im kompakten Material).

Die in diesem Abschnitt gemachten Aussagen gelten nach den Voraussetzungen nicht unbedingt in gleicher Weise für ferromagnetische Metalle. Da die Theorie der Transporteigenschaften in ferromagnetischen Metallen, insbesondere was die Schichtdickenabhängigkeit betrifft, noch kaum entwickelt ist, mußten für die Diskussion deshalb zunächst Ansätze mit sehr verallgemeinernden Voraussetzungen herangezogen werden. Allerdings wurde darauf hingewiesen³¹⁾, daß bei kompensierten Metallen (also auch beim Nickel, bei dem die Zahl der Elektronen gleich der Zahl der Löcher ist) solche Oszillationen besonders ausgeprägt sein können.

3.2.3.2 Einfluß der Gasadsorption auf die Hall-Konstanten

So wie für die Leitfähigkeit müssen für die Beeinflussung des Hall-Effekts durch Gasadsorption verschiedene Mechanismen diskutiert werden. Die Messung des Hall-Effekts stellt damit ein interessantes Kriterium für die Anwendbarkeit der verschiedenen Modelle dar. Darüber darf aber keineswegs vergessen werden, daß das Anlegen eines Magnetfelds - insbesondere in Ferromagnetica - neue, unter Umständen für das Verhalten bei der Adsorption entscheidende Verhältnisse schafft.

Das Elektronenzahlmodell

Da im einfachen Modell freier Elektronen die Hall-Konstante $R_H = \frac{1}{n \cdot e}$ ist, ist mit einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration ($n \cdot e$) eine Änderung von R_H verbunden, die stärker ist als die des spez. Widerstandes. Es gilt:

$$\frac{\Delta R_H}{R_H} = \frac{3}{2} \frac{\Delta \rho}{\rho}$$

Dies ist allerdings nicht in Übereinstimmung mit früheren experimentellen Befunden. Es wurde hierbei auch nicht die Energie-Quantelung der Elektronen im Magnetfeld berücksichtigt.

Das Schichtdickenmodell

Wie schon diskutiert, ist für den Fall $d \gg l_c$ R_H von der Schichtdicke unabhängig, man sollte also nach diesem Modell in diesem Schichtdickenbereich keinen Einfluß der Adsorption auf die Hall-Konstante finden. Experimentell wurde im Gegensatz dazu allerdings eine Beeinflussung der Hall-Konstanten durch Adsorption auch in diesem Schichtdickenbereich gefunden²⁾. Im Bereich $d \ll l_o$ ist $R_H \sim \frac{1}{d (\ln l_o/d)^2}$ d.h. daß die

Abhängigkeit von der Belegung für sehr dünne Filme wegen der logarithmischen Abhängigkeit schwächer wird, als die des spezifischen Widerstands im gleichen Modell. Eine Abnahme von d hätte eine Zunahme von R_H zur Folge.

Das Fuchs-Sonderheimer-Modell

Auch hier muß man sich auf den Schichtdickenbereich $d \ll l_0$ zurückziehen, da nur dort R_H explizit von p abhängt. Es gilt $R_H \sim \frac{1-p}{1+p}$. Eine Zunahme der diffusen (auch isotropen) Streuung, d.h. eine Abnahme von p würde ein Anwachsen von R_H zur Folge haben.

Das Streumodell

Im Gegensatz zum Widerstand liegen über die Beeinflussung der Hall-Konstanten durch Streuzentren in dünnen Schichten und selbst am kompakten Material, also z.B. in Legierungen, relativ wenige theoretische Arbeiten vor. Allerdings werden im Zusammenhang mit der Größenordnung der außerordentlichen Hall-Konstanten, wie vorher schon erwähnt, Streumechanismen diskutiert. Diese sollten derart sein, daß sie die dominierende Ladungsträgersorte in Stromrichtung gesehen bevorzugt nach einer Seite streuen, also eine anisotrope Streuung hervorrufen bezüglich der Streurichtung bei gleichbleibender Einfallrichtung auf das Streuzentrum²⁸⁾.

Darüber hinaus kann aber noch eine Anisotropie bezüglich der Art der Ladungsträger vorliegen, d.h. daß an einem Streuzentrum Löcher und Elektronen unterschiedlich gestreut werden. Der loch- oder elektronenartige Charakter eines Ladungsträgers wird durch die entsprechende Krümmung der Fermi-Fläche bestimmt. Unter diesem Gesichtspunkt läßt sich beim kompakten Material die Hall-Konstante³³⁾²⁸⁾ schreiben als:

$$R_H = \frac{12\pi^3}{e \cdot c} \cdot \frac{\int \left(\frac{1}{\kappa}\right) v^2(k) \tau^2(k) dS}{\left(\int v(k) \tau(k) dS\right)^2}$$

$\frac{1}{\kappa}$ Mittelwert der Krümmung der Fermi-Fläche

dS Flächenelement der Fermi-Fläche

τ Relaxationszeit

v Geschwindigkeit der Elektronen auf der Fermi-Fläche

k Wellenvektor

Nimmt man unterschiedliche Relaxationszeiten für Elektronen (τ_e) und Löcher (τ_h) an, so kann man als charakterisierende Größe das Anisotro-

pieverhältnis τ_e/τ_h definieren. Die Übertragung dieser Theorie auf die Adsorption ist insofern etwas problematisch, als zumindest bei kleineren Belegungen adsorbierte Molekeln als punktförmige Streuzentren betrachtet werden müssen und die Streuung an solchen Zentren im allgemeinen isotrop sein sollte, so daß nach oben Gesagtem keine Änderung der Hall-Konstanten erfolgen dürfte. Bei höheren Belegungen allerdings, wenn es zu weitreichenden Störungen der Gitterperiodizität kommt oder zu einer Wechselwirkung mit einem sich ausbildenden Band des Adsorptivs, kann eine Beeinflussung der Hall-Konstante erfolgen, weil durch solche Störungen 1ochartige Ladungsträger stärker beeinflußt werden und dadurch ihr Beitrag zur Hall-Konstante vermindert wird.

Im Fall des Kupfers oder Nickels würde dies eine Erhöhung der Hall-Konstanten bedeuten. Experimentelle Untersuchungen bei kleinen Bedeckungen liegen bisher nicht vor. Bei Kupfer wurde bei hohen Bedeckungen eine Erniedrigung von R_H gefunden, wobei dort bei der Interpretation angenommen wurde, daß auch bei hohen Bedeckungen die Streuzentren noch als punktförmig betrachtet werden können²⁾. Demnach sollte also ein isotroper Streumechanismus dominierend werden gegenüber der anisotropen Streuung an ausgedehnten Gitterfehlern, von der angenommen wurde, daß sie an reinen Filmen dominieren würde.

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1 Galvanomagnetische Eigenschaften der reinen Schichten

4.1.1 Qualitativer Überblick

Die Filme wurden bei Raumtemperatur und bei Drucken unter $8 \cdot 10^{-10}$ Torr aufgedampft. Anschließend wurden die Filme bei Raumtemperatur getempert, bis die relative Widerstandsänderung kleiner als 10^{-5} h^{-1} war. Die Meßtemperatur betrug im allgemeinen 293 K.

Die Meßkurven, die direkt erhalten wurden, waren die Hall-Spannung V_H in Abhängigkeit vom Magnetfeld B und die magnetische Widerstandsänderung ΔR_{mag} in Abhängigkeit von B . Wie man aus Abb. 7 sieht, ist die Kurvenform stark abhängig sowohl von der Schichtdicke als auch von einer zusätzlichen Temperung bei höheren Temperaturen. Man findet allgemein bei Filmen mit einer Schichtdicke kleiner als $70 \text{ \AA}$ einen symmetrischen Kurvenverlauf bezüglich einer Umkehr des Magnetfelds. Bei Filmen dicker als $70 \text{ \AA}$ bis zu einer Schichtdicke von $2000 \text{ \AA}$ sind die Kurven asymmetrisch und zeigen Hysterese. Bei Schichtdicken um $70 \text{ \AA}$ beobachtet man ein Aufspalten der Kurven im Fall des Magnetowiderstands, aber noch nicht bei der Hall-Spannung.

Ein zusätzliches Tempern (12 h bei 523 K) der Filme zeigte unterschiedliche Einflüsse. Im Falle der ganz dünnen Filme wird die Kurvenform nicht wesentlich beeinflußt. Der Grad an Reproduzierbarkeit wird allerdings geringer aufgrund der Tatsache, daß ein Teil der Filme dann nicht mehr zusammenhängend ist, was sich an einer starken Widerstandserhöhung bemerkbar macht. Bei Filmen von etwa $70 \text{ \AA}$ zeigt sich ein Aufspalten der Hall-Spannungskurve, während das Verhalten des Magnetowiderstands nicht wesentlich beeinflußt wird. Dabei fällt auf, daß bei den Hall-Spannungskurven hier wie bei den noch dünneren Filmen oberhalb der Sättigungsmagnetisierung B_s kein linearer Verlauf beobachtet wird. Das zur Verfügung stehende Magnetfeld ist allerdings zu gering, um beurteilen zu können, ob ein oszillierendes Verhalten vorliegt (siehe auch Abb. 8).

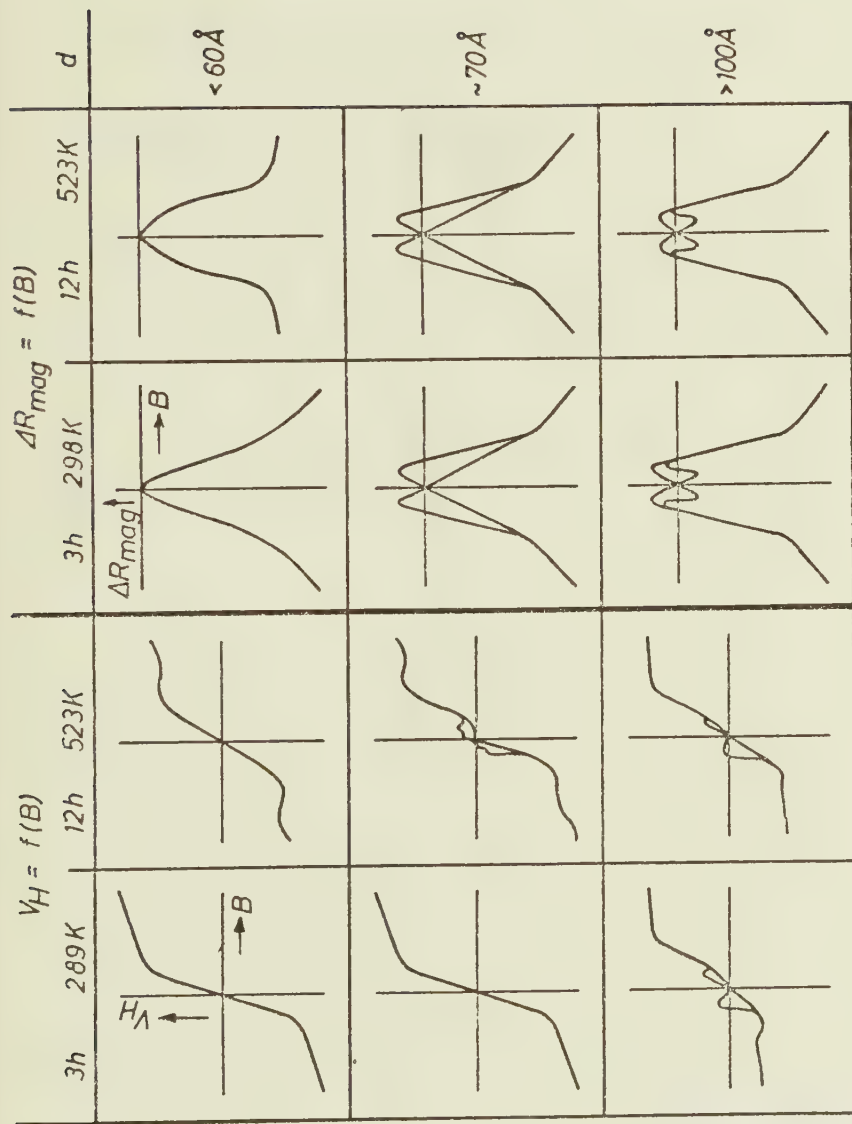


Abb. 7 Schematische Übersicht der Kurven $V_H = f(B)$ und $\Delta R_{mag} = f(B)$ in Abhängigkeit von Schichtdicke und Temperatur

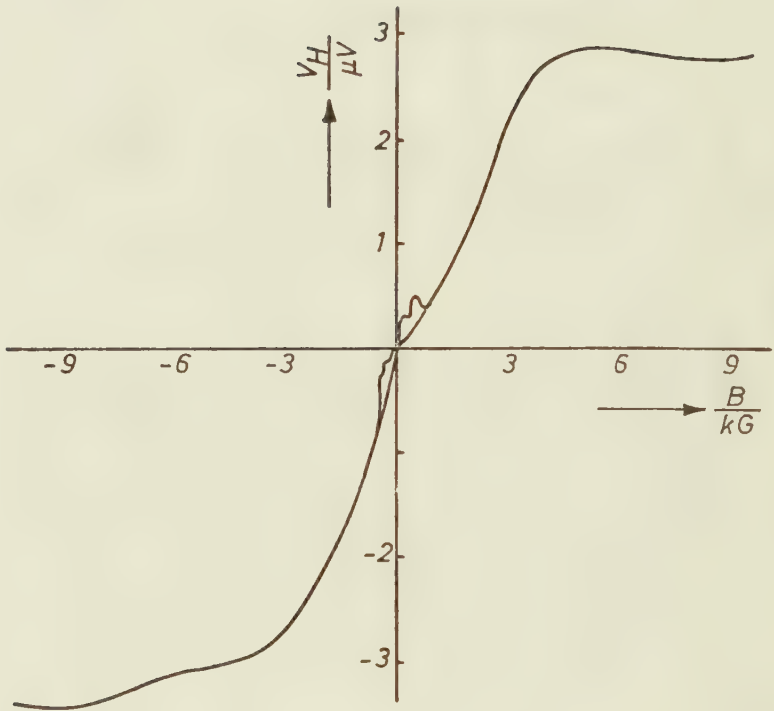


Abb. 8 $V_H = f(B)$ für einen zusätzlich getemperten 55 Å dicken Film

Im Fall dickerer Filme führt das Tempern jeweils zu einem mehr symmetrischen Kurvenverlauf, wie auch schon von LeBas³⁴⁾ beobachtet.

4.1.2 Hall-Spannung und Sättigungsmagnetisierung

Abb. 9 zeigt V_H in Abhängigkeit von B für den Fall eines 55 Å dicken Films in einem größeren Maßstab. Die Kurve ist völlig symmetrisch bezüglich Umkehr des Magnetfelds. Sie ist ganz ähnlich derjenigen, wie sie bereits von Pugh³⁵⁾ für kompaktes Nickel gefunden wurde. Nach Pugh können die außerordentliche Hall-Konstante R_{HE} und die ordentliche Hall-Konstante R_{HO} aus der Steigung der beiden linearen Zweige ober- und unterhalb des Knicks in der Kurve V_H vs B bestimmt werden.

Der Punkt B_S , an dem sich die bei den extrapolierten Kurvenzweige schneiden, entspricht der Sättigungsmagnetisierung M_S . Die Bestimmung der erwähnten Größen ist in Abb. 10a noch einmal schematisch dargestellt.

Abb. 11 zeigt V_H in Abhängigkeit von B für den Fall eines 460 Å dicken Films. Beginnt man mit einem unmagnetisierten Film, so beobachtet man mit zunehmendem Magnetfeld Kurventeil 1. Dabei habe das magnetische Feld positives Vorzeichen dann, wenn es von der Unterlage zum Film orientiert ist. Bei abnehmenden Feld wird Kurventeil 1 in umgekehrter Richtung durchlaufen (2). Bei Umkehr des Feldes erhält man nach kontinuierlichem Nulldurchgang Kurventeil 3 und bei erneuter Feldabnahme und -umkehr Kurventeil 4, der wieder in Kurventeil 1 mündet. Genau derselbe Verlauf wurde auch von LeBas³⁴⁾ beobachtet. Was die Auswertung der ordentlichen Hall-Konstanten betrifft, so ergeben sich bei Raumtemperatur ($\chi \approx 0$) keine Schwierigkeiten, da sich für beide Feldrichtungen die gleiche Steigung ergibt. Um die Meßgenauigkeit bei der Bestimmung von R_{HO} zu erhöhen, wurde oberhalb der Sättigungsmagnetisierung zusätzlich Punkt für Punkt mit Kompensation gemessen (siehe rechten Ordinatenmaßstab und Kreuze in Abb. 11). Schwierigkeiten ergeben sich durch die Asymmetrie der Kurven bei der Bestimmung der außerordentlichen Hall-Konstanten und der Sättigungsmagnetisierung. LeBas³⁶⁾ schlägt vor, R_{HE} aus der Steigung R_1' der Kurve bei $B = 0$ zu bestimmen. Wie allerdings aus den vorliegenden kontinuierlich aufgezeigten Kurven ersicht-

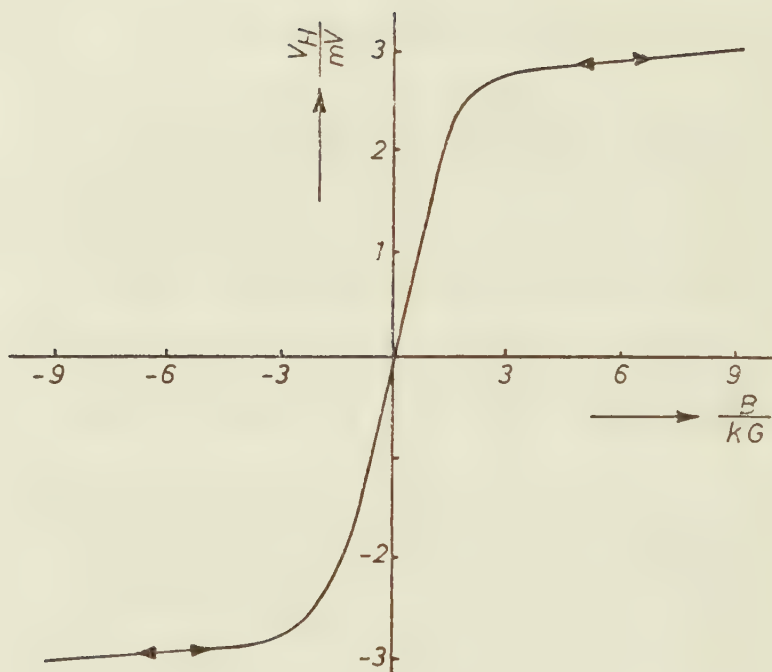


Abb. 9 $V_H = f(B)$ für einen 55 Å dicken Film

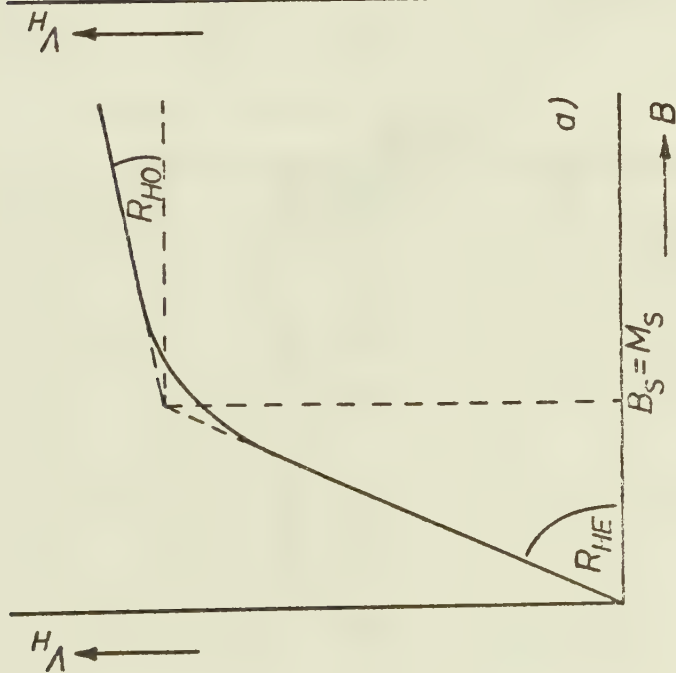


Abb. 10a Bestimmung von R_{HE} , R_{HO} und B_S aus der Kurve $V_H = f(B)$

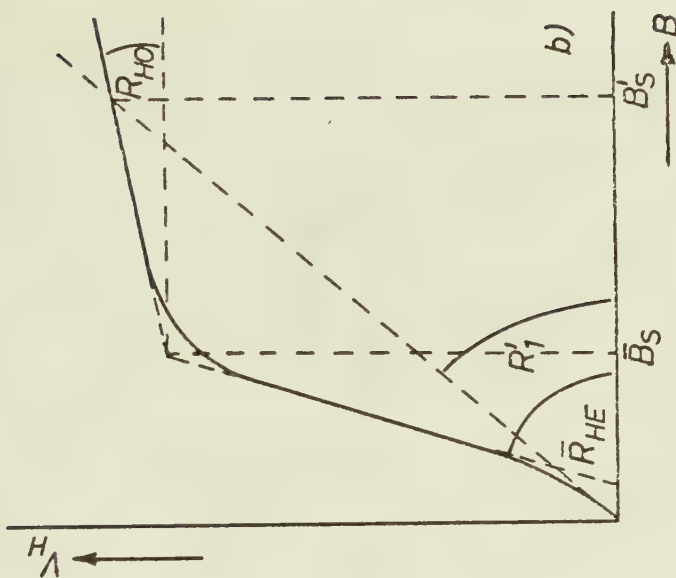


Abb. 10b Definition der Größen R_1' , B_1' , R_{HE} und B_S' aus der Kurve $V_H = f(B)$

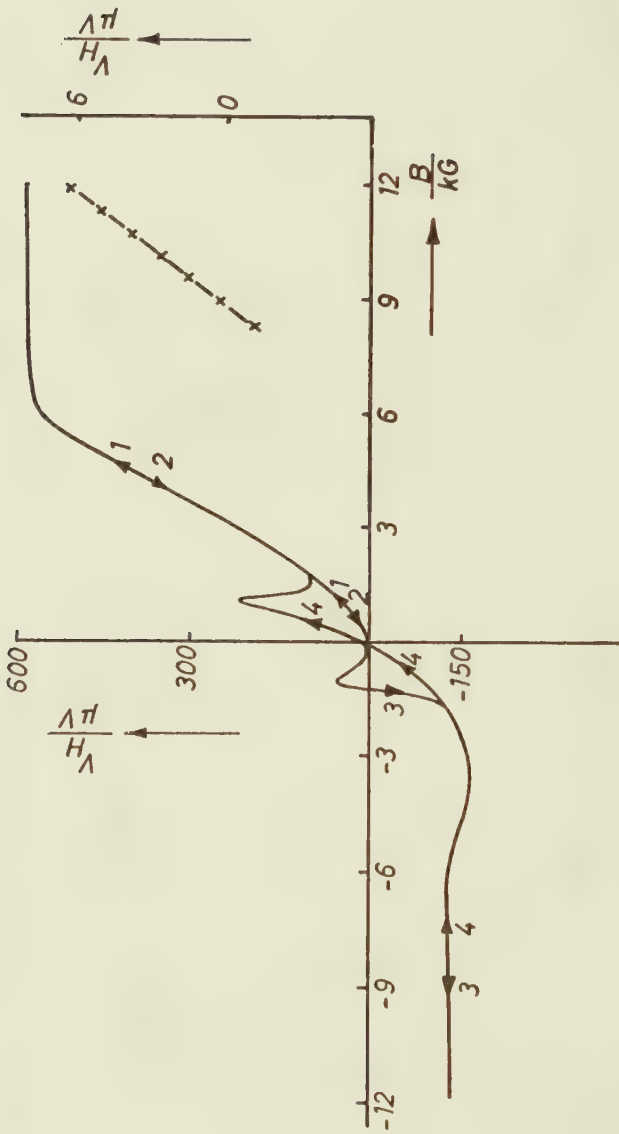


Abb. 11 $V_H = f(B)$ für einen $460 \text{ \AA}$ dicken Film

lich ist (siehe z.B. Abb. 11), ist die Steigung bei $B = 0$ oft 0. Dies bedeutet, daß es unmöglich ist, auf diese Weise einen Wert für R_{HE} abzuleiten. Darüber hinaus mußte LeBas für seine Berechnungen annehmen, daß B_S schichtdickenunabhängig und gleich dem Wert des kompakten Materials ($B_S = 6, 28 \text{ kG}$) ist. Bei sehr dünnen Filmen, wo bei symmetrischem Kurvenverlauf B_S eindeutig zu bestimmen ist (siehe Abb. 9), zeigt sich aber, daß man erheblich niedrigere Werte von B_S findet. Andererseits zeigen alle untersuchten Filme unterhalb von B_S bei positivem Magnetfeld einen ausgeprägten linearen Anstieg. Dieser lineare Teil bzw. dessen Steigung $\bar{R}_{HE}$ scheint deshalb besser geeignet als Maß für R_{HE} . Entsprechend definiert auch der Schnittpunkt dieses linearen Zweigs mit dem oberen linearen Zweig einen Punkt $\bar{B}_S$, der ein Maß für Sättigungsmagnetisierung B_S sein sollte. Diese Annahme wird gestützt durch die Schichtdickenabhängigkeit von $\bar{B}_S$, wo man eine Annäherung an den Wert des kompakten Materials bei großen Schichtdicken und einen kontinuierlichen Übergang zum aus den symmetrischen Kurven bestimmten Wert von B_S bei kleinen Schichtdicken findet.

4.1.3 Magnetische Widerstandsänderung

Einen allgemeinen Überblick gibt wieder Abb. 7. Wie im Fall des Hall-Effekts erhält man auch hier bei sehr kleinen Schichtdicken eine Kurve, die symmetrisch gegen eine Umkehr des Magnetfelds ist. Das Vorzeichen der Änderung (Widerstandsabnahme) ist für beide Magnetfeldrichtungen gleich. Die Widerstandsabnahme durch ein zur Stromrichtung senkrechtes magnetisches Feld ist typisch für Ferromagnetica und wird ebenso am kompakten Material beobachtet³⁷⁾³⁸⁾²⁴⁾. Bei dünnen Filmen kann zusätzlich noch unterschieden werden der Fall, daß das Magnetfeld in der Schichtebene liegt und der, wo das Magnetfeld senkrecht dazu steht, wie es in dieser Arbeit der Fall ist. Aber auch diese sehr dünnen Filme ($d < 60 \text{ \AA}$) zeigen den für das kompakte Material charakteristischen Verlauf einer parabolischen Magnetfeldabhängigkeit bei kleinen Feldern und einer linearen Abhängigkeit oberhalb von B_S (siehe Abb. 12). Auffällig ist, daß die Extrapolation des parabolischen und die des linearen Zweigs sich genau bei der Feldstärke B_S schneiden, wie sie auch aus den entsprechenden Hall-Spannungs-Kurven ermittelt wurde. Dies gilt auch

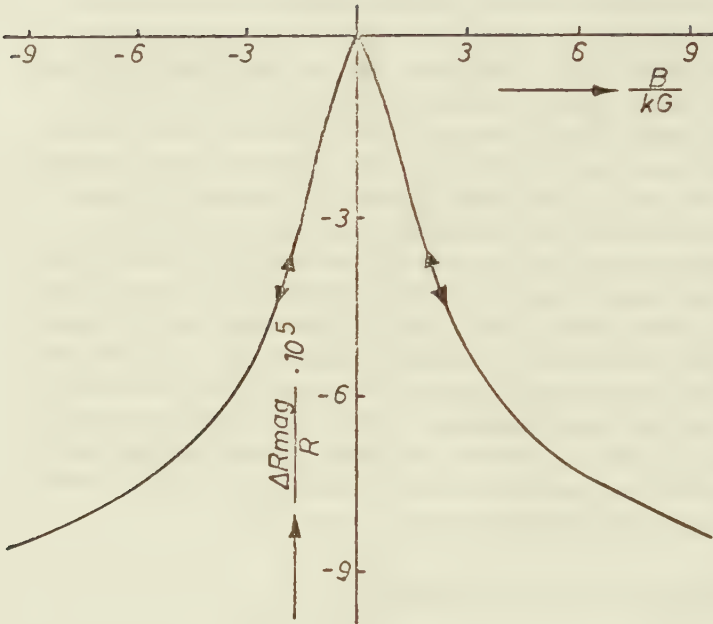


Abb. 12 $\Delta R_{\text{mag}} = f(B)$ für einen $55 \text{ \AA}$ dicken Film

für das $\bar{B}_S$ bei dickeren Filmen (vergl. Abb. 11 und Abb. 14).

Mit zunehmender Filmdicke ($d \approx 70 \text{ \AA}$) zeigen die Widerstandskurven eine Art Hysterese (siehe Abb. 13). Beginnt man mit einem nicht magnetisierten Film, so nimmt der Widerstand mit zunehmendem Magnetfeld ab (1), ähnlich wie bei sehr dünnen Filmen. Bei abnehmendem Magnetfeld wird der gleiche Kurvenverlauf beobachtet (2). Wenn aber das Feld umgepolt wird, steigt der Widerstand zunächst an bis nach Durchlaufen eines Maximums wieder eine Widerstandsabnahme (3) erfolgt. Bei neuerlicher Abnahme des Magnetfeldes ist der Kurvenverlauf (4) symmetrisch zum ursprünglich beobachteten (2). Bei nochmaligem Umpolen erhält man einen Kurvenverlauf symmetrisch zu (3). Dies ist ein Verhalten, wie es in der Literatur verschiedentlich beschrieben wird für den Fall eines in der Schichtdicke liegenden Magnetfelds. Die Lage der Maxima wird der Koerzitivkraft zugeordnet⁴⁾⁵⁾.

Bei Filmdicken über $100 \text{ \AA}$ wird der Kurvenverlauf noch komplizierter (siehe Abb. 14). Der Film wird zunächst in die negative Richtung vormagnetisiert. Dann wird ein positiv orientiertes Magnetfeld angelegt und mit der Aufzeichnung begonnen (1). Der Widerstand geht durch ein Minimum und ein Maximum, um dann wie gewöhnlich abzunehmen. Wird das Magnetfeld wieder verringert (2), so beobachtet man nur ein Maximum. Denselben Kurvenverlauf (2) erhält man, wenn man die Aufzeichnungen mit einem unmagnetisierten Film beginnt. Bei umgekehrter Magnetfeldrichtung findet man den gleichen Kurvenverlauf (3) und (4) wie für die andere Magnetfeldrichtung. Der Endpunkt fällt mit dem Endpunkt der anderen Magnetisierungsrichtung zusammen.

4.1.4 Diskussion

Die Maxima im Magnetowiderstand bei größeren Schichtdicken (vergl. Abb. 14) können nicht ohne weiteres der Koerzitivkraft zugeordnet werden (wie in Abb. 13), da sie auch auftreten, wenn vorher in die gleiche Richtung magnetisiert wurde.

Sie könnten aber durch elastische Widerstandsänderungen bedingt sein,

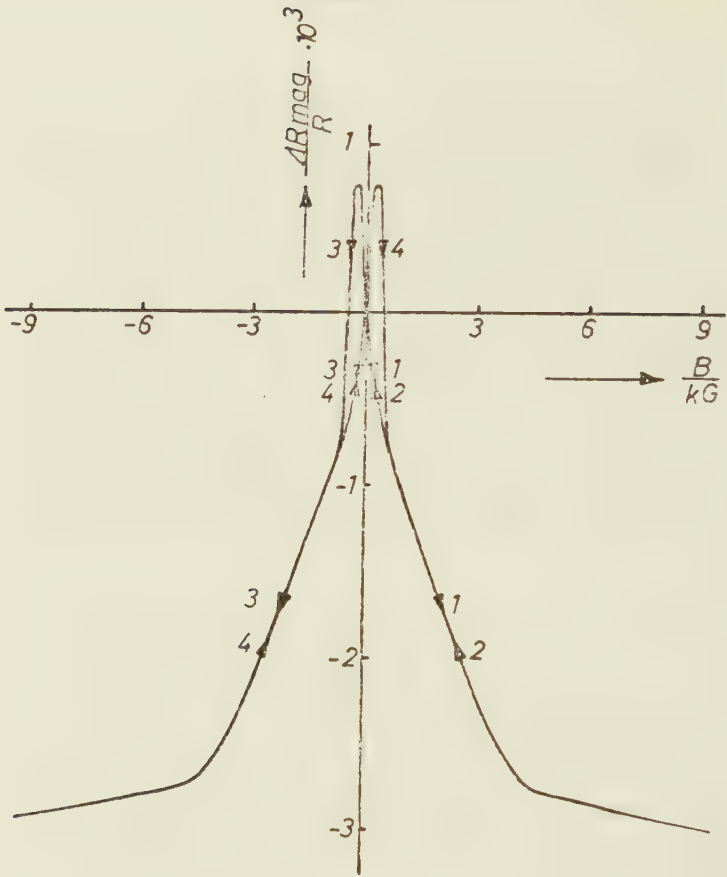


Abb. 13 $\Delta R_{\text{mag}} = f(B)$ für einen 70 Å dicken Film

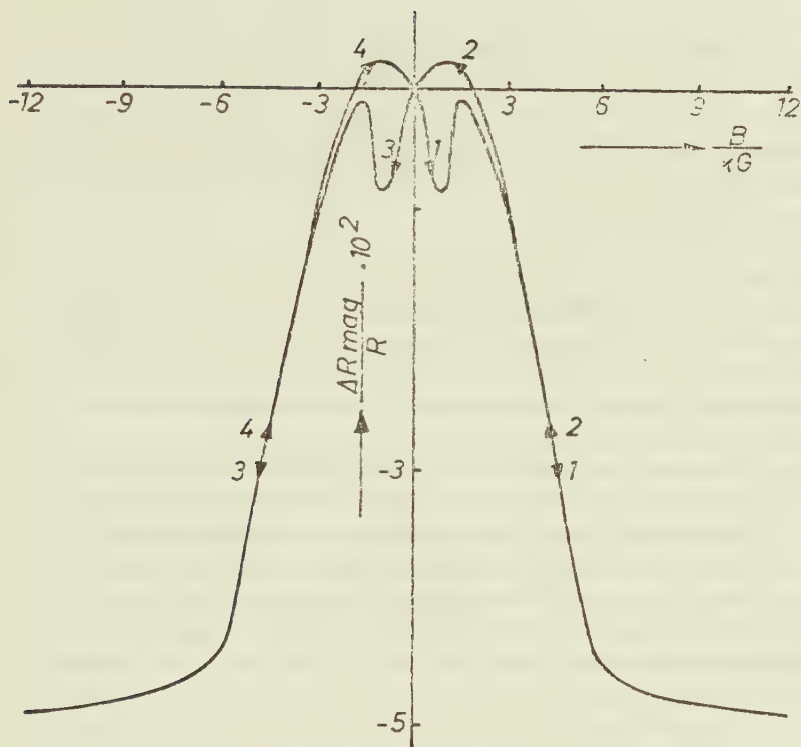


Abb. 14 $\Delta R_{\text{mag}} = f(B)$ für einen 460 Å dicken Film

die als Folge von elastischen Spannungen auftreten. Je nach Geometrie und Art der Spannungen können sehr unterschiedliche Auswirkungen auf den Widerstand zustande kommen⁴⁰⁾. In dünnen Filmen können solche Spannungen verursacht werden durch Versetzungen, die während des Aufdampfens eingebaut werden, durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen Film und Substrat⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾ und in magnetischen Feldern durch Magnetostriktion³⁴⁾⁴⁰⁾.

So wäre zur Erklärung der Maxima einerseits denkbar, daß durch die Magnetostriktion schon vorhandene Spannungen abgebaut und mit zunehmendem Magnetfeld neue aufgebaut werden. Andererseits könnte durch die Spannungen, die durch die Magnetostriktion verursacht werden, eine Widerstandszunahme bedingt werden, die die normale Widerstandsabnahme überlagert. Dazu eine Abschätzung :

Durch elastische Widerstandsänderung können in Nickelfilmen relative Widerstandsänderungen von $1 \cdot 10^{-3}$ bei einer relativen Verformung von $1 \cdot 10^{-4}$ hervorgerufen werden. Durch Magnetostriktion werden relative Verformungen von etwa $8 \cdot 10^{-4}$ erreicht. Bei einem $460 \text{ \AA}$ dicken Film beträgt die relative Widerstandsänderung am Maximum etwa $1 \cdot 10^{-3}$ (Abb. 14), was größenordnungsmäßig mit den vorgenannten Zahlen in Einklang steht. Beim Ummagnetisieren muß zusätzlich noch der Einfluß der Koerzitivkraft berücksichtigt werden.

Die Lagen vom Minimum und Maximum im Magnetowiderstand nach dem Ummagnetisieren fallen exakt zusammen mit denen, die bei der Hall-Spannung (Abb. 11) beobachtet werden. Die Hall-Spannung könnte also ähnlich wie der Widerstand durch den Spannungszustand der Schichten beeinflusst werden.

LeBas erklärte das Auftreten durch eine induzierte senkrechte Anisotropie, die durch das Zusammenwirken von Mikrospannungen und Magnetostriktion bedingt sein sollte. Wenngleich dies eine etwas andere Betrachtungsweise ist, wird doch auch hier die Bedeutung interner Spannungen betont. Da solche interne Spannungen sowohl von der Filmdicke als auch den Temperaturbedingungen abhängen, wird der Einfluß dieser Parameter auf die Kurvenform verständlich. So konnte mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen gezeigt werden⁴³⁾, daß sehr dünne Nickelfilme in einem spannungsfreien Zustand sind, wenn sie aufgedampft und einige

Zeit bei Raumtemperatur getempert werden und daß durch ein Tempern bei höheren Temperaturen durch unterschiedliche thermische Ausdehnung Spannungen hervorgerufen werden, während bei dickeren Filmen nach dem Aufdampfen ein Spannungszustand vorliegt, der durch ein Tempern bei höheren Temperaturen abgebaut wird. Dies ist in Übereinstimmung mit der Abhängigkeit der Form der Hall-Spannungskurve von Schichtdicke und zusätzlicher Temperung. Während nämlich z.B. bei einem 70 Å dicken Film die Kurve symmetrisch ist (spannungsfrei), wird sie durch das zusätzliche Tempern asymmetrisch, wohingegen die asymmetrische Kurve (Spannungen) eines 460 Å dicken Filmes durch das Tempern symmetrischer wird (vergl. Abb. 7).

4.2 Schichtdickenabhängigkeit der untersuchten Größen

Zur Schichtdickenbestimmung wurden die aufgedampften Filme nach der Messung und nach Entfernen des Unterteils der Meßzelle mit konzentrierter Salpetersäure vom Träger abgelöst, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, daß die gelöste Menge quantitativ in den Meßkolben gelangte. Dennoch nicht vermeidbare Verluste dürften sich vor allem bei der Dickenbestimmung sehr dünner Filme so bemerkbar machen, daß die tatsächliche Dicke eher größer ist als die gemessene. Die Bestimmung der Nickelmenge in der Lösung erfolgte je nach Menge durch Titration oder spektralphotometrisch. Eine genauere Beschreibung der Methode findet sich bei Ritz⁴⁴). Die auf diese Weise bestimmten Schichtdicken sind mittlere Schichtdicken. Je nach Rauigkeit der Filme kann die für die Transporteigenschaften entscheidende minimale Schichtdicke von diesem Wert abweichen.

4.2.1 Spezifischer Widerstand ohne Magnetfeld

Die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstands ohne Magnetfeld ist an der unter UHV-Bedingungen aufgedampften Nickelfilmen gut untersucht und kann deshalb bis zu einem gewissen Grad auch zur Charakterisierung der Schichten herangezogen werden¹⁰⁾¹¹⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾. Abb. 15 gibt den spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke d

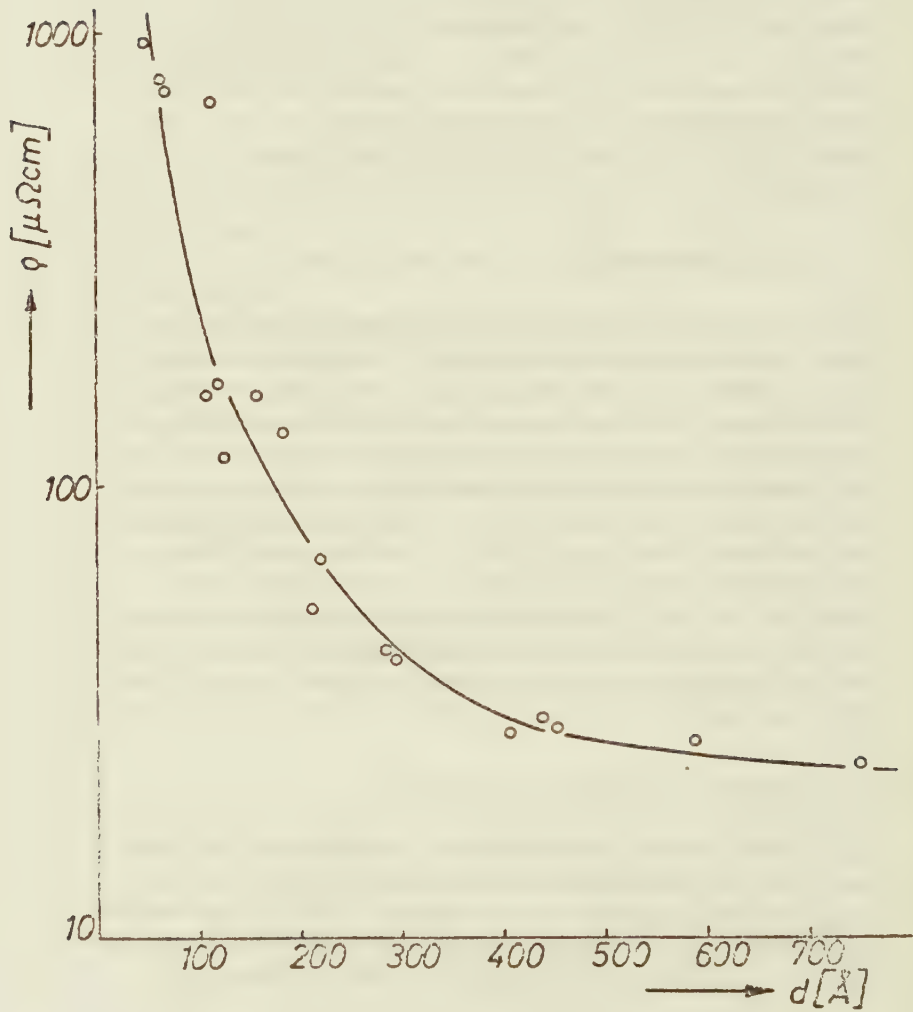


Abb. 15 Spez. Widerstand ρ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d

wieder. In Absatz 3.1.1 wurde gezeigt, daß für die theoretische Beschreibung - allerdings unter stark einschränkenden Bedingungen - die Theorie von Fuchs und Sondheimer herangezogen werden kann. Man erhält wie erwähnt:

$$\rho = \rho_0 [1 + 0,435 (1-p) l_0/d]$$

Wie man sieht, eignet sich zur Auswertung eine Auftragung $\rho \cdot d = f(d)$, wie sie in Abb. 16 vorgenommen wurde, die es erlaubt, ρ_0 , den spezifischen Widerstand bei unendlicher Schichtdicke, und $(1-p) l_0$ zu bestimmen. $(1-p) l_0$ kann in einer allgemeineren Betrachtungsweise auch als ein die Streuung charakterisierender Faktor verstanden werden. In der folgenden Tabelle sind einige so erhaltene Werte zusammengestellt.

	T_A [K]	T_T [K]	$(1-p) l_0$ [Å]	ρ_0 [$\mu\Omega\text{cm}$]
Kompaktes Material ⁸⁶⁾	-	-	$l_0 = 133$	6,14
Reichenberger ¹⁵⁾	77	330	300	12,5
diese Arbeit	293	293	200	9,8
Eyrich ¹³⁾	340	340	170	8,3
LeBas ¹⁴⁾	443	300	570	7,5

Man erkennt, daß die in dieser Arbeit erhaltenen Werte zwischen denen von Reichenberger und Eyrich liegen, wie es von den Aufdampfbedingungen her zu erwarten ist.

4.2.2 Hall-Konstanten

4.2.2.1 Ordentliche Hall-Konstante

Abb. 17 zeigt die ordentliche Hall-Konstante R_{HO} in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Man erkennt, daß die Werte um den Wert des kompakten Materials (rechts in Abb. 17 eingetragen) oszillieren. Bei größeren Schichtdicken ($d > 600$ Å) wurden nur wenige Messungen durchgeführt,

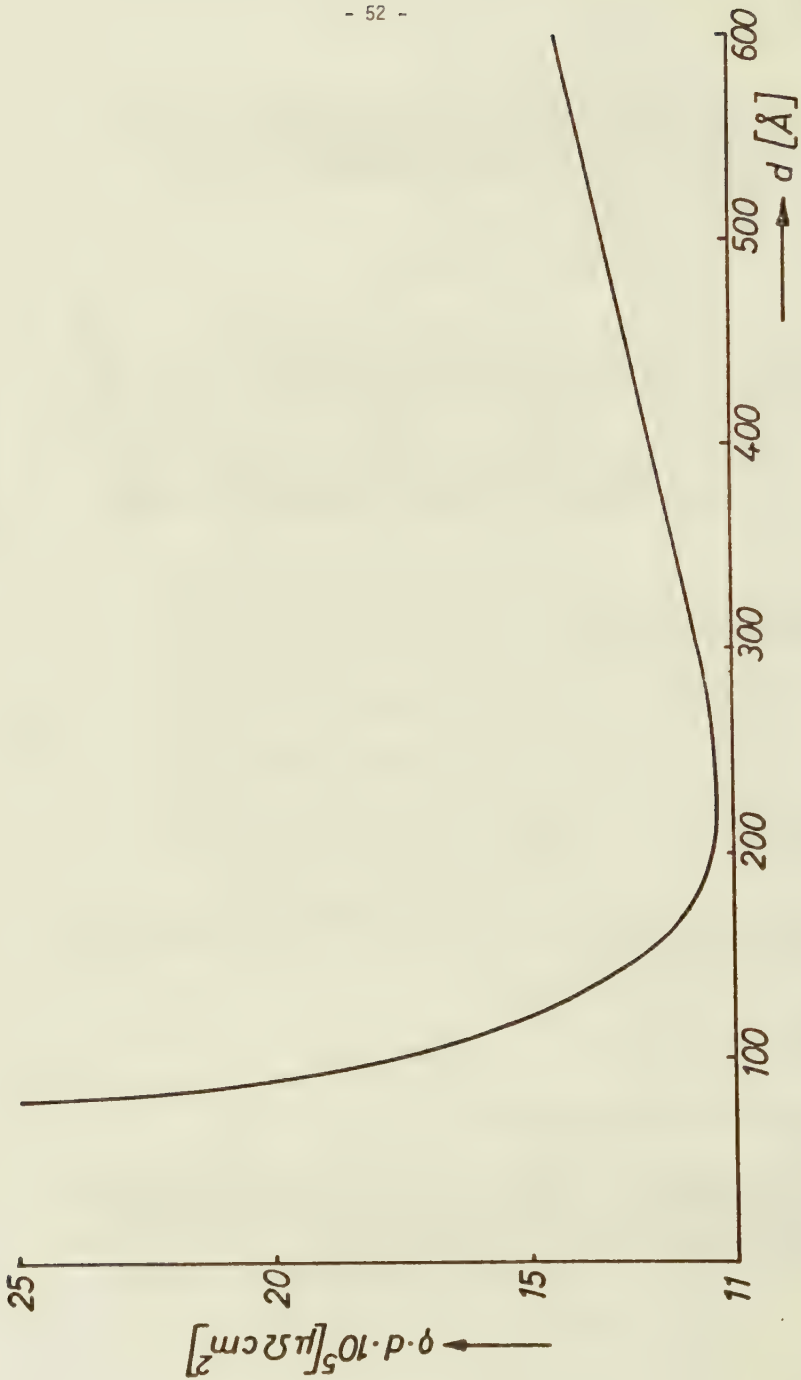


Abb. 16 Auftragung $\rho \cdot d = f(d)$

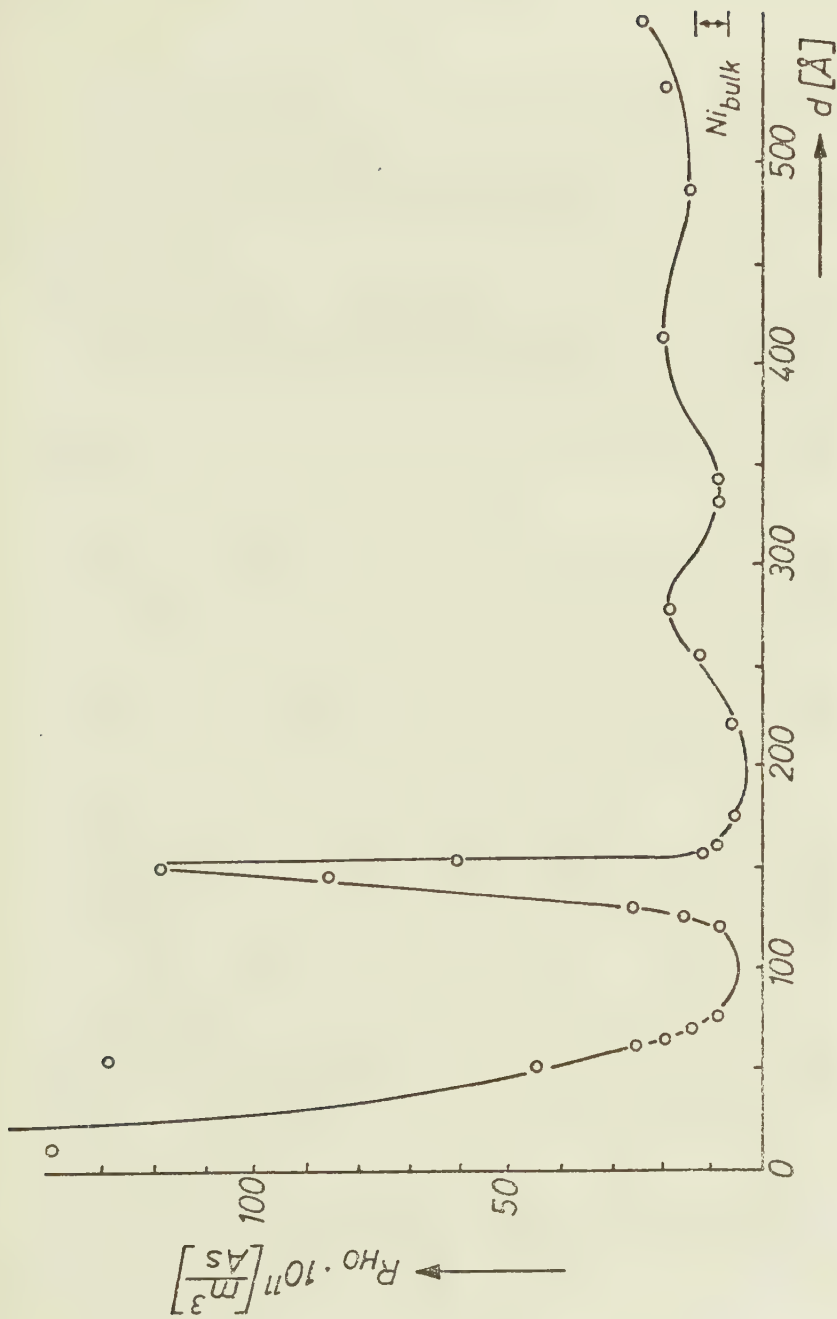


Abb. 17 Ordentliche Hall-Konstante R_{H0} in Abhängigkeit von der Schichtdicke d

wobei R_{HO} dem Wert des kompakten Materials²⁸⁾ von $6 \cdot 10^{11} \frac{m^3}{\text{\AA} \cdot s}$ entsprach.

Auffallend ist das stark ausgeprägte Maximum bei 150 $\text{\AA}$. Ein solches Maximum wurde unter UHV-Bedingungen auch von LeBas³⁶⁾ an Nickelfilmen bei 160 $\text{\AA}$ und von Vautier⁴⁶⁾ an Eisenfilmen bei 180 $\text{\AA}$ beobachtet.

Bei Schichtdicken unter 75 $\text{\AA}$ steigt R_{HO} steil an. In diesem Schichtdickenbereich liegen noch keine Ergebnisse unter UHV-Bedingungen vor. Allerdings fanden auch frühere Autoren⁴⁸⁾⁴⁹⁾ unter schlechteren Vakuumbedingungen übereinstimmend einen - allerdings weniger steilen - Anstieg, während bei größeren Schichtdicken in diesen Arbeiten sowohl von einer Abnahme als auch einer Zunahme von R_{HO} mit abnehmender Schichtdicke berichtet wird.

Der starke Anstieg bei sehr kleinen Schichtdicken, das hohe Maximum und die Oszillationen um den Wert des kompakten Materials sind Merkmale, wie sie auch die theoretischen Kurven von Zebouni²⁹⁾ aufweisen, die auf ursprünglichen Ansätzen von Sondheimer beruhen (Sondheimer-Oszillationen, siehe dazu 3.2.3.1). Trotz dieser auffälligen Übereinstimmung bleibt es natürlich fraglich, inwieweit diese für das freie Elektronengas abgeleitete Theorie auf die weitaus komplizierteren Verhältnisse im ferromagnetischen Nickel übertragen werden können³¹⁾.

Unter der Annahme, daß tatsächlich Sondheimer-Oszillationen vorliegen, läßt sich aus der Schichtdickenabhängigkeit der Zyklotronradius r abschätzen. Nach der Theorie erfolgt der steile Anstieg, wenn die Schichtdicke gleich dem Zyklotronradius ist. Die Periode der Oszillationen ist ein Vielfaches n von d/r . Aus Abb. 17 ist ersichtlich, daß sich für r unter diesen Annahmen $r = 70 \text{\AA}$ ergibt. Da die Oszillationen mit einer Periode von etwa 140 $\text{\AA}$ erfolgen, erhält man $n = 2$. Daraus folgt wegen $\omega_C = 2\pi/T = v/r$ (T = Umlaufzeit, v = mittlere Elektronengeschwindigkeit) eine zugehörige Energie $\hbar\omega_C$ von 90 meV, wenn man für $v=10^8 \text{ cm/sec}$ ⁵⁰⁾ annimmt.

Eine Voraussetzung für das Auftreten solcher Oszillationen ist u.a., daß mindestens ein Umlauf erfolgt, d.h. daß gilt $\omega\tau > 1$. Wegen

$\omega\tau = \frac{v}{r} \cdot \frac{l_0}{v} = \frac{l_0}{r}$ ergibt sich mit $r = 70 \text{ \AA}$, daß die freie Weglänge l_0 größer als $70 \text{ \AA}$ sein muß, was nach den in Abschnitt 4.2.2.1 mitgeteilten Werten tatsächlich der Fall sein sollte.

Sondheimer-Oszillationen wurden experimentell an nicht ferromagnetischen Metallen (Cd, Al) schon beobachtet, wobei die Schichtdicken allerdings erheblich größer waren (z.B. $0,1 \text{ mm}$) und zur Erreichung genügender freier Weglängen bei tiefen Temperaturen gearbeitet wurde⁵¹⁾⁵²⁾.

4.2.2.2 Außerordentliche Hall-Konstante

Bei Schichtdicken unter $100 \text{ \AA}$ ist $\bar{R}_{HE} = R_{HE}$, so daß in Abb. 18 die tatsächliche außerordentliche Hall-Konstante aufgetragen ist. Bemerkenswert ist, daß auch hier, ebenso wie bei R_{HO} , ein steiler Anstieg mit abnehmender Schichtdicke erfolgt. Frühere Autoren fanden ebenfalls einen Anstieg, der allerdings flacher war⁴⁸⁾⁴⁹⁾.

Oberhalb von $100 \text{ \AA}$ ist der Absolutwert der außerordentlichen Hall-Konstanten R_{HE} nicht eindeutig zu bestimmen wegen der Asymmetrie der Hall-Spannungskurven. In Abb. 18 wurde $\bar{R}_{HE}$ aufgetragen, so wie es in 4.1.2 definiert wurde. Man erkennt, daß die Änderung von $\bar{R}_{HE}$ mit der Schichtdicke zumindest nicht monoton ist und wenigstens ein deutliches Maximum vorliegt, und zwar bei der gleichen Schichtdicke wie bei R_{HO} . Bei großen Schichtdicken liegt der Wert von $\bar{R}_{HE}$ höher als der von R_{HE} des kompakten Materials ($7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{As}$)²⁸⁾. Allerdings erniedrigt sich der Wert von $\bar{R}_{HE}$, wenn die Kurven durch zusätzliches Tempern symmetrischer werden.

Da die Besonderheiten im Verhalten von $\bar{R}_{HE}$ erst nach dem Vorliegen einer größeren Zahl von Messungen erkannt werden konnten, liegt für den anfangs untersuchten Bereich großer Schichtdicken keine genügende Zahl sicher auswertbarer Meßdaten vor, um Oszillationen in diesem Bereich diskutieren zu können.

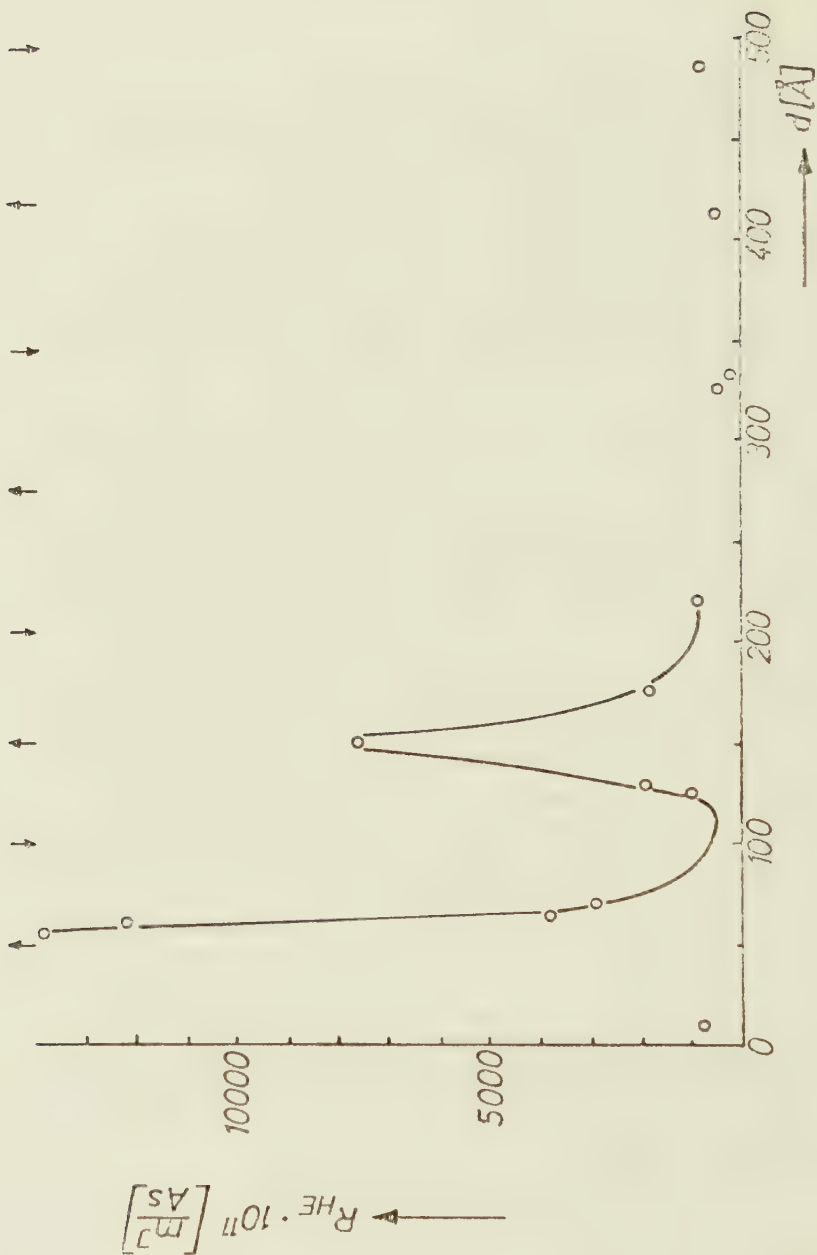


Abb. 18a Außerordentliche Hall-Konstante R_{HE} in Abhängigkeit von der Schichtdicke d .
Die Pfeile geben die Lage der Minima und Maxima von R_{H0} an.

4.2.2.3 Magnetische Widerstandsänderung

Die Schichtdickenabhängigkeit des Magnetowiderstands wurde unter vergleichbaren Bedingungen bisher kaum systematisch untersucht. Abb.18b und Abb.18c zeigen die Schichtdickenabhängigkeit der ordentlichen magnetischen Widerstandsänderung $\Delta R_{\text{mag } 0}$ und der gesamten magnetischen Widerstandsänderung, wie sie in 4.1.3 definiert wurden. Auch hier erkennt man bei mittleren Schichtdicken ein stark ausgeprägtes oszillatorisches Verhalten, wenngleich sich die Periodenlänge wegen der unzureichenden Zahl von Meßpunkten (siehe oben) nicht ohne weiteres bestimmen läßt. Im Fall der ordentlichen magnetischen Widerstandsänderung liegen die beiden sicher beobachtbaren Maxima bei der gleichen Schichtdicke wie die Maxima des ordentlichen Hall-Koeffizienten. Das ist nicht der Fall bei der "gesamten magnetischen Widerstandsänderung". Unter $100 \text{ \AA}$ Schichtdicke findet man eine starke Abnahme der magnetischen Widerstandsänderung, wie sie auch schon früher gefunden wurde⁵³⁾.

Oszillationen der magnetischen Widerstandsänderung sind ebenfalls in der Sondheimer-Theorie enthalten und auch - allerdings nicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke, sondern in Abhängigkeit vom Magnetfeld - experimentell beobachtet worden²⁹⁾. Die Maxima im Magnetowiderstand können nach der Theorie phasengleich oder phasenverschoben zu denen in der Hall-Konstante auftreten.

4.2.2.4 Sättigungsmagnetisierung

Ähnlich wie bei R_{HE} sind auch bei der Sättigungsmagnetisierung B_S ein Schichtdickenbereich unter $100 \text{ \AA}$ zu unterscheiden, wo der Absolutwert von B_S direkt bestimmt werden konnte und ein Bereich über $100 \text{ \AA}$, wo dies nicht möglich war wegen der Asymmetrie der Hall-Spannungskurven, wo deshalb $\bar{B}_S$ aufgetragen wurde.

Bei sehr dünnen Filmen zeigt sich eine Abnahme von B_S mit abnehmender Schichtdicke (siehe Abb. 19), wobei allerdings B_S nicht gegen 0 geht, sondern bei $d < 70 \text{ \AA}$ gegen einen Wert von $1,8 \text{ kG}$ strebt, der auch noch bei den dünnsten untersuchten Filmen gefunden wurde. Dies ist insofern von Interesse, als nach wie vor die Frage besteht, inwieweit die Schicht-

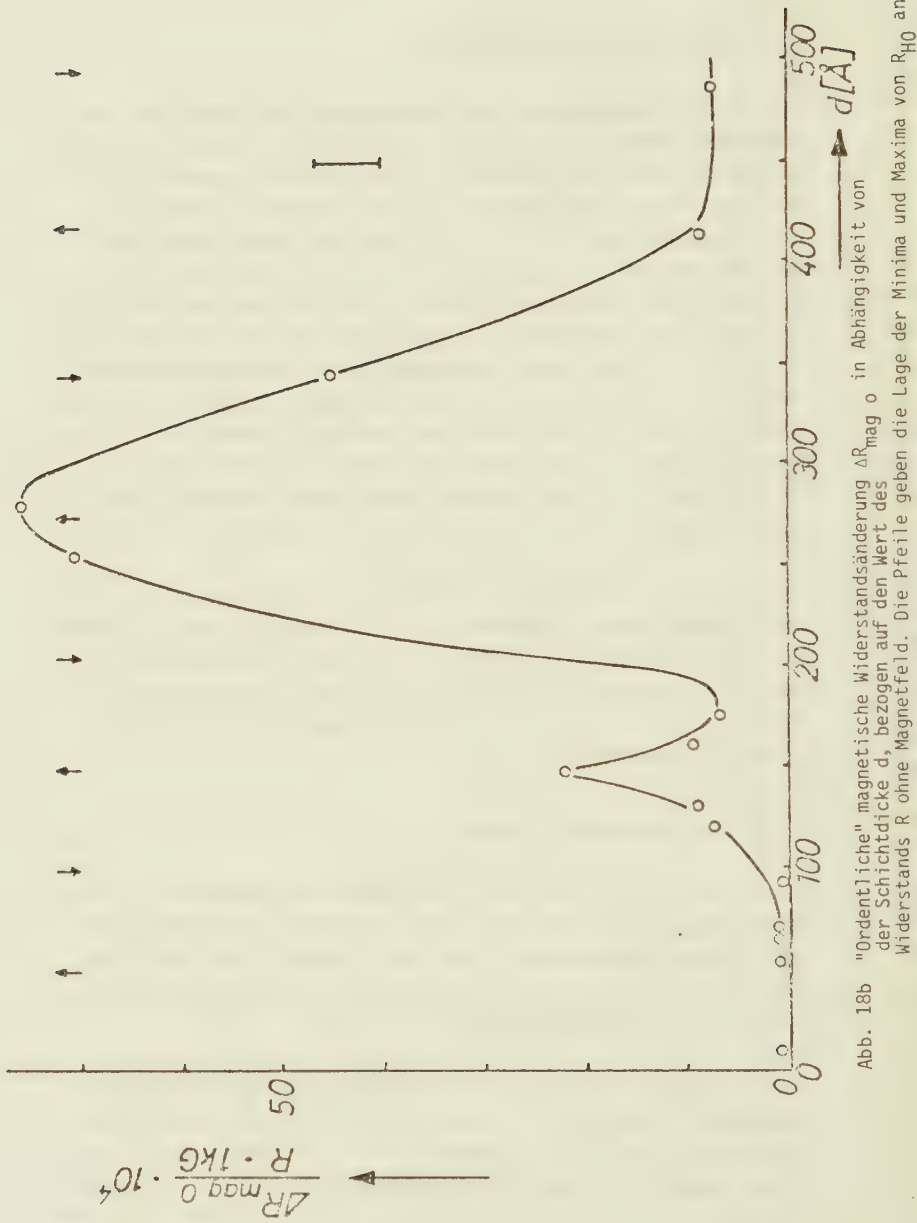


Abb. 18b "Ordentliche" magnetische Widerstandsänderung $\Delta R_{\text{mag } 0}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d , bezogen auf den Wert des Widerstands R ohne Magnetfeld. Die Pfeile geben die Lage der Minima und Maxima von R_{H0} an.

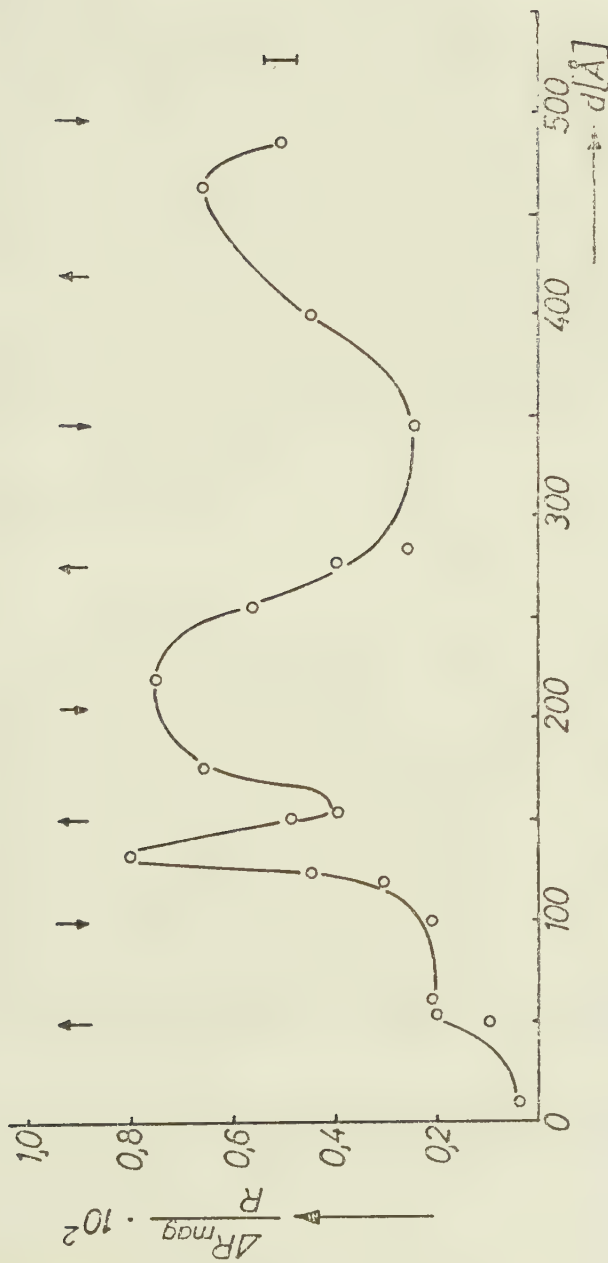


Abb. 18c "Gesamte" magnetische Widerstandsänderung ΔR_{mag} in Abhängigkeit von der Schichtdicke d bezogen auf den Wert des Widerstands R ohne Magnetfeld. Die Pfeile geben die Lage der Minima und Maxima von R_{H_0} an.



Abb. 19 Sättigungsmagnetisierung B_s in Abhängigkeit von der Schichtdicke d

dickenabhängigkeit von B_S von den Herstellungsbedingungen einerseits und der benutzten Meßmethode andererseits abhängt. Messungen unter technischen Vakuumbedingungen (10^{-5} Torr) und mit einer Induktionsmethode in kleinen Wechselfeldern ergaben, daß B_S in Übereinstimmung mit der Theorie von Klein und Smith⁵⁴⁾ bei etwa 30 Å gegen 0 geht⁵⁵⁾⁵⁶⁾. Dagegen fand man an in UHV aufgedampften Filmen mit einer Torsionsmethode⁵⁷⁾ in hohen Feldern (10 kG) auch bei 30 Å entsprechend der Theorie von Valenta⁵⁸⁾ noch den Wert des kompakten Materials. Andererseits zeigte sich, daß das gleiche Ergebnis gefunden wurde, wenn letztere Methode auf im technischen Vakuum hergestellte Filme angewendet wurde⁵⁹⁾. Dies veranlaßte LeBas²⁾, die Fragestellung mit einer weiteren Meßmethode (Bestimmung aus der Hall-Spannung) anzugehen. Da er aber nur Schichten über 100 Å untersuchte, konnte er wegen der erwähnten Schwierigkeiten den Absolutwert von B_S nicht bestimmen.

Bei größeren Schichtdicken nähert sich B_S dem Wert des kompakten Materials ($B_S = 6,2 \text{ kG}$).

4.2.2.5 Diskussion

Bei einer zusammenfassenden Betrachtung der Schichtdickenabhängigkeiten ist zu bemerken, daß der spezifische Widerstand das schon bekannte Verhalten zeigt, während auffällt, daß alle galvanomagnetischen Größen einen oszillierenden Verlauf zeigen. Ein solches Verhalten wird in der Literatur in Zusammenhang mit dem "Quantum Size Effect" an sehr dünnen Schichten beschrieben⁶⁰⁾ (de Broglie-Wellenlänge $d \approx 5 \text{ Å}$), der hier nicht in Frage kommen dürfte, und andererseits im Rahmen der Sondheimer-Oszillationen. Nun fehlen aber gerade für den Fall der Ferromagnetica sowohl experimentelle als auch theoretische Grundlagen, um endgültig entscheiden zu können, ob sich die in dieser Arbeit beobachteten Oszillationen mit Hilfe der Sondheimer'schen Theorie erklären lassen, wie es auf Grund der mitgeteilten Abschätzungen der Fall zu sein scheint.

Eine gewisse Sonderstellung nimmt die Sättigungsmagnetisierung ein, da sie keine Transporteigenschaft ist. Andererseits ist aber ein Zusam-

menhang mit den Transporteigenschaften durchaus denkbar. Die theoretischen Zusammenhänge im Einzelnen aufzuzeigen, würde allerdings über den Rahmen einer experimentellen Arbeit weit hinausgehen.

4.3 Einfluß der CO Adsorption auf die beobachteten Größen

4.3.1 Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Belegung

Bei der verwendeten Metall-Apparatur konnte die Belegung nicht quantitativ aus den Zugaben und dem sich einstellenden Gleichgewichtsdruck bestimmt werden, da die Adsorption an den Metallteilen im Gegensatz zu der am Glas nicht vernachlässigt werden kann. Auch bei Verwendung von Meßzelle 1, wo ja das Abtrennen eines reinen Glasteils möglich war, ergaben sich Schwierigkeiten, weil durch die nichtkugelförmige Gestalt die Größe der Oberfläche des adsorbierenden Metallfilms nicht eindeutig definiert war. Es war deshalb nötig, die Belegung auf andere Weise zu bestimmen. Dafür bietet sich besonders die Widerstandsänderung bei der Adsorption an. Insbesondere die Widerstandsänderung bei der Chemisorption von CO auf Ni ist gut untersucht, z.B. von Papp⁶¹⁾. Die Meßgröße des Widerstands bietet darüber hinaus noch den Vorteil, daß bei kleineren Belegungen ein linearer Zusammenhang zur Belegung besteht. Um eine möglichst hohe Genauigkeit bei der Belegungsbestimmung zu erhalten, wurden an einer Kugelzelle, die ganz ähnlich aufgebaut war bei Papp⁶¹⁾ beschrieben, Eichmessungen mit den speziell hier benutzten Aufdampfbedingungen (Raumtemperatur!) durchgeführt. Abb. 20 und Abb. 21 zeigen die relative Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Belegung bei 293 K und 77 K, wobei auf das Maximum ($\theta = 0,5$) normiert wurde ($\theta = 1$ entspricht der Vollbelegung). Durchgezogen eingetragen sind jeweils die Schwerpunktskurven von Papp. Man erkennt für beide Temperaturen bis $\theta = 0,5$ eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Papp, dessen Filme bei 77 K aufgedampft und bei 373 K getempert wurden. Bei höheren Belegungen bei 77 K ist der Abfall nach dem Maximum schwächer ausgeprägt, bei 293 K wird darüber hinaus noch ein Wiederanstieg über den Wert des Maximums hinaus beobachtet. Ebenso zeigen sich auch Unterschiede in der Höhe des Wertes der maximal beobachteten relativen Widerstandsänderungen. Während bei Papp die maxi-

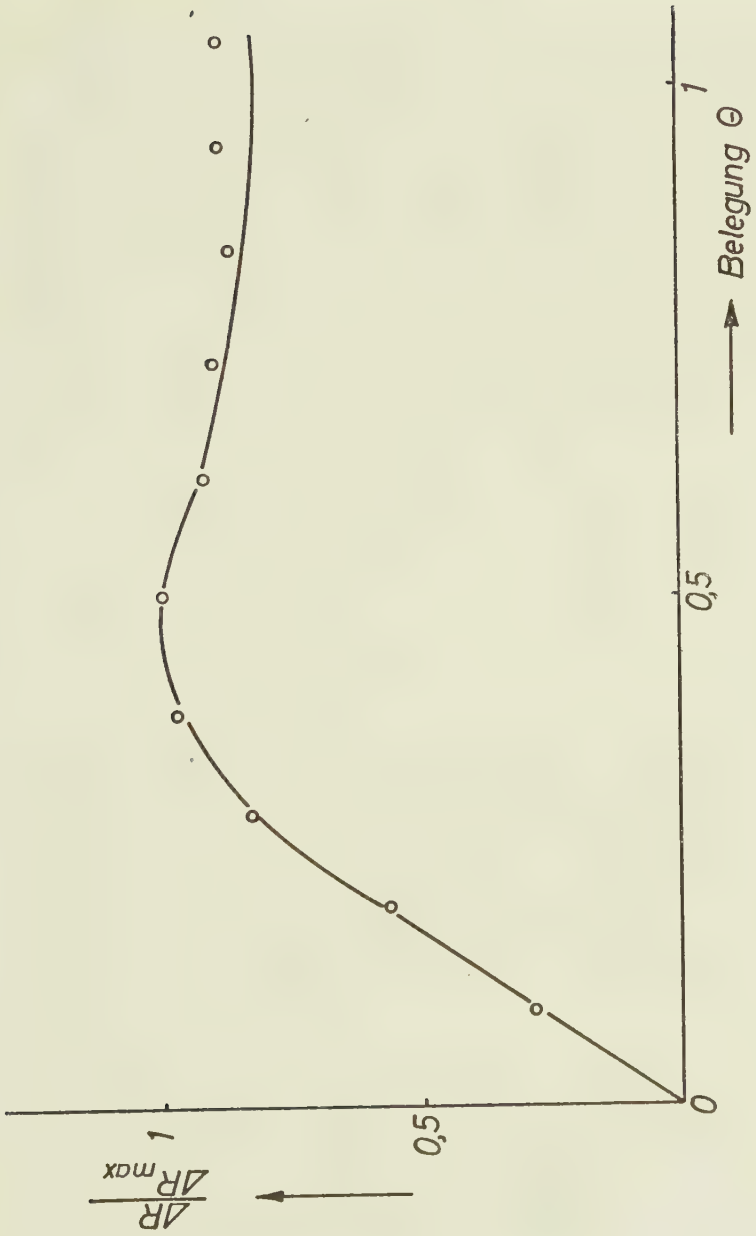


Abb. 20 Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Belegung mit CO bei 293 K



Abb. 21 Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Belegung mit CO bei 77 K

male Änderung bei einem etwa 100 Å dicken Film bei 7% liegt, wurde für die im vorliegenden Fall untersuchten Schichten eine maximale Widerstandsänderung von knapp 3% beobachtet. Dies wird aber verständlich durch Untersuchungen von Eyrich⁴⁵⁾ an Nickelfilmen, die unter unterschiedlichen Aufdampfbedingungen hergestellt wurden. Dabei zeigte sich, daß die bei höherer Temperatur (340 K) aufgedampften Filme einen deutlich niedrigeren Rauigkeitsgrad aufweisen, als die bei 77 K kondensierten. Ebenso zeigten diese Filme bei Wasserstoffadsorption eine weniger als halb so große maximale Widerstandsänderung als bei 77 K aufgedampfte Filme. Eine Bestätigung, daß bei $\theta = 1$ tatsächlich eine monomolekulare Belegung vorliegt, erhält man wenn man für den Zusammenhang zwischen Belegung und Druck eine Langmuir-Isotherme zugrunde legt. Für nicht dissoziative Adsorption gilt⁸⁾:

$$n = \frac{n_m \cdot bp}{1+bp}$$

Dies läßt sich umformen zu:

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{n_m \cdot b} + \frac{p}{n_m}$$

Man erkennt, daß aus einer Auftragung $\frac{p}{n}$ gegen p aus der Steigung $\frac{1}{n_m}$ und damit n_m bestimmt werden kann. In Abb. 22 wurde eine solche Auftragung für die bei 293 K durchgeführte Eichmessung gemacht. Man erhält $n_m = 7,4 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm², was, wie zu erwarten war, deutlich unter dem Wert von Papp $n_m = 10 \cdot 10^{14}$ liegt. Der Wert von $n_m = 7,4 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² stimmt recht gut mit der bei $\theta = 1$ gemessenen Belegung, $7,8 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² (Messung x) bzw. $7,5 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² (Messung o) überein. Bei der Meßtemperatur 77 K lieferte die Langmuir-Auftragung keine Gerade.

4.3.2 Änderung der galvanomagnetischen Meßgrößen in Abhängigkeit von der Belegung

In Abb. 23 und 24 soll zunächst anhand von verkleinerten Originalmeßkurven für Hall-Spannung V_H bzw. Widerstandsänderung ΔR_{mag} in Abhängig-

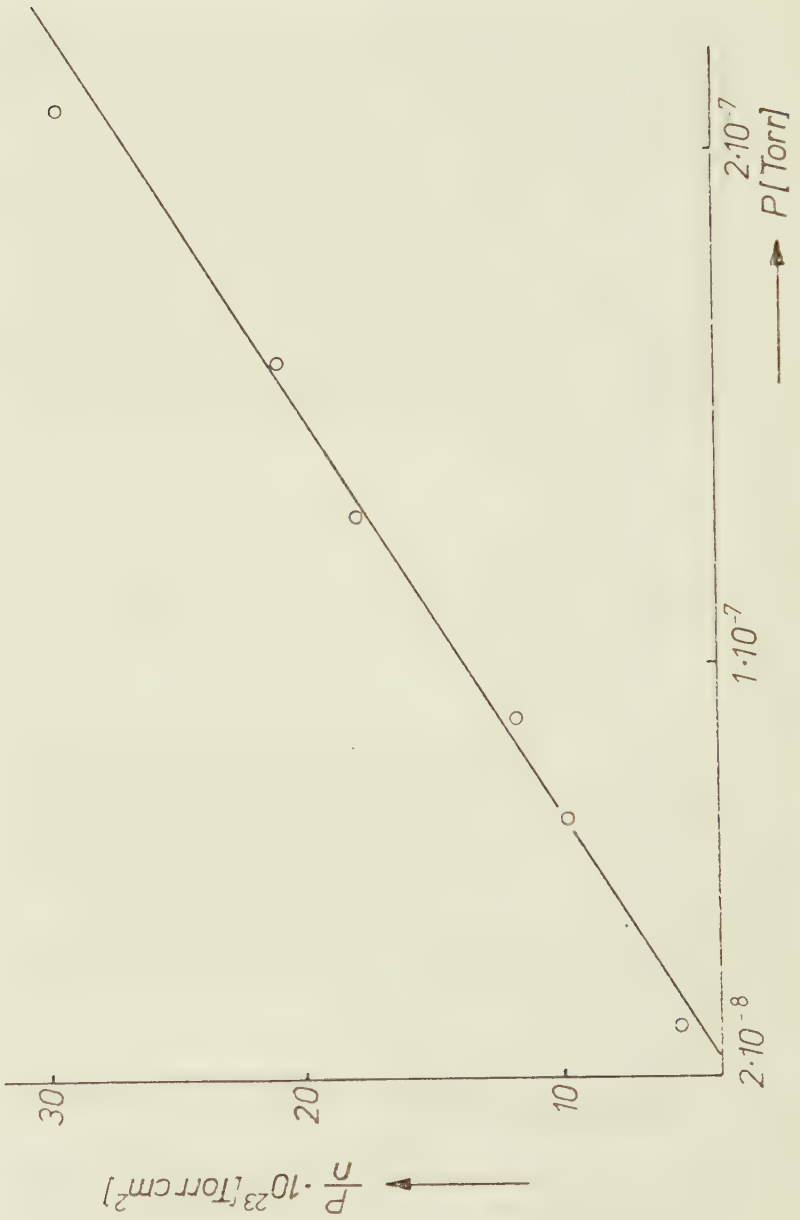


Abb. 22 Langmuir-Auftragung (Meßtemperatur 293 K)

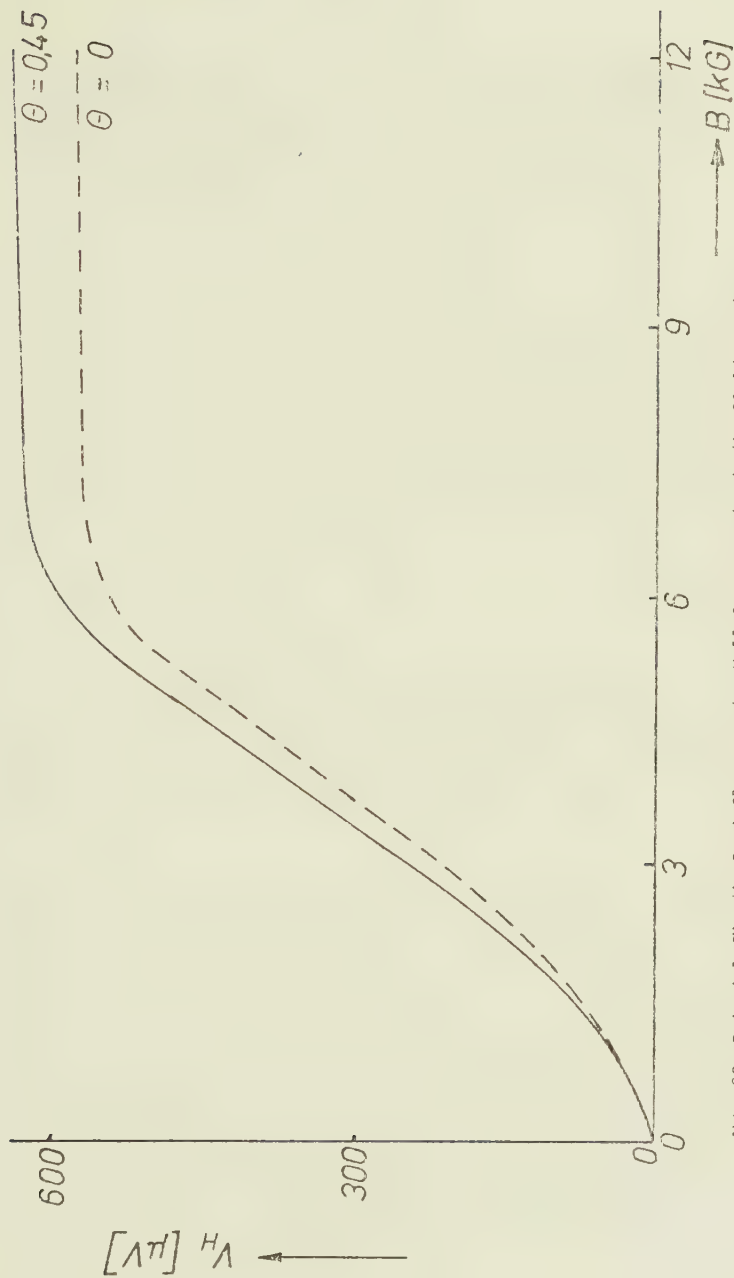


Abb. 23 Beispiel für die Beeinflussung der Hall-Spannung durch die CO-Adsorption
(Originalmeßkurve)

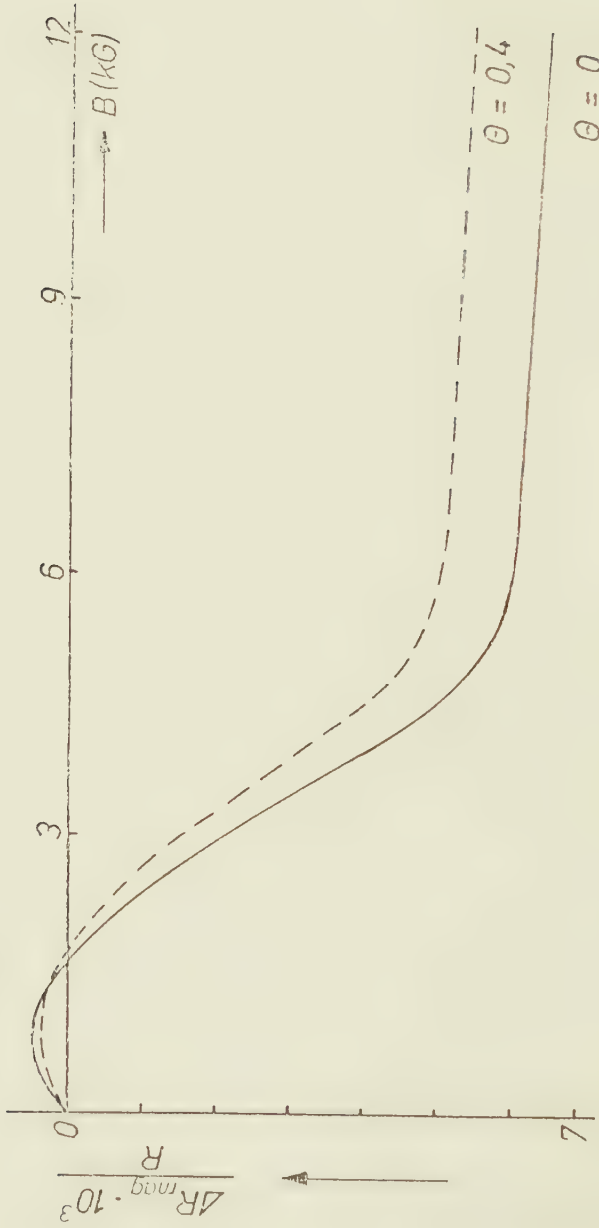


Abb. 24 Beispiel für die Beeinflussung der magnetischen Widerstandsänderung durch die CO-Adsorption (Originalmeßkurve)

keit vom Magnetfeld B ein Eindruck vom Einfluß der Gasadsorption auf die unmittelbaren Meßkurven vermittelt werden. Da der Schreiber die Meßkurven bei der Reproduktion deckungsgleich nachzeichnete, liegt der Einfluß der Gasadsorption weit außerhalb der Fehlergrenzen.

4.3.2.1 Hall-Konstanten

Abb. 25 und Abb. 26 zeigen die Belegungsabhängigkeit von R_{HO} für zwei jeweils 120 Å dicke Schichten bei 293 K bzw. 77 K. Die Schwerpunktlinie der Meßkurven bei 293 K (Abb. 25) ist in Abb. 27 zusammen mit Meßpunkten von Schichten der Dicke 114 Å, 125 Å, 186 Å und 486 Å für Belegungen $\Theta < 0,6$ eingezeichnet. Dabei sind die Ordinatenwerte auf den Wert des 2. Maximums bei $\Theta = 0,225$ normiert. Abb. 28 zeigt die Belegungsabhängigkeit bei einem 60 Å bzw. 70 Å dicken Film.

In allen Fällen ist zu beobachten, daß bei kleineren Belegungen R_{HO} mit der Belegung oszilliert.

Bei Vollbelegung wurde in Übereinstimmung mit früheren Autoren⁶²⁾³²⁾ eine Erhöhung von R_{HO} gefunden. Für eine solche Erhöhung von R_{HO} , die offensichtlich auch bei kleineren Bedeckungen den Oszillationen überlagert ist, gibt es verschiedene theoretische Modelle (siehe 3.2.3.2), wobei aber nicht eindeutig entschieden werden kann, welcher Einfluß der dominierende ist.

Die Belegungsabhängigkeit von $\bar{R}_{HE}$ zeigen die Abb. 29 und Abb. 30 für zwei je 120 Å dicke Filme bei 293 K bzw. 77 K. Man erkennt im wesentlichen ein Maximum bei $\Theta = 0,45$ und eine Erhöhung von $\bar{R}_{HE}$ bei Vollbelegung. Das selbe grundsätzliche Verhalten wurde für $\bar{R}_{HE}$ auch bei größeren Schichtdicken und für R_{HE} bei kleineren Schichtdicken (vergl. Abb. 31) gefunden, wobei die maximal beobachtete Änderung im Gegensatz zum Verhalten von R_{HO} stets in der gleichen Größenordnung war. Bei einigen Filmen wurde im Belegungsbereich um $\Theta = 0,2$ ein allerdings kaum reproduzierbares oszillatorisches Verhalten gefunden. Der Gesamtverlauf von R_{HE} kann nach der Theorie von Karplus und Luttinger⁶³⁾⁶⁴⁾⁶⁵⁾ verstanden werden, wenn die adsorbierten Molekeln als "Gitterfehlstellen" betrachtet werden (siehe dazu auch 4.3.3).

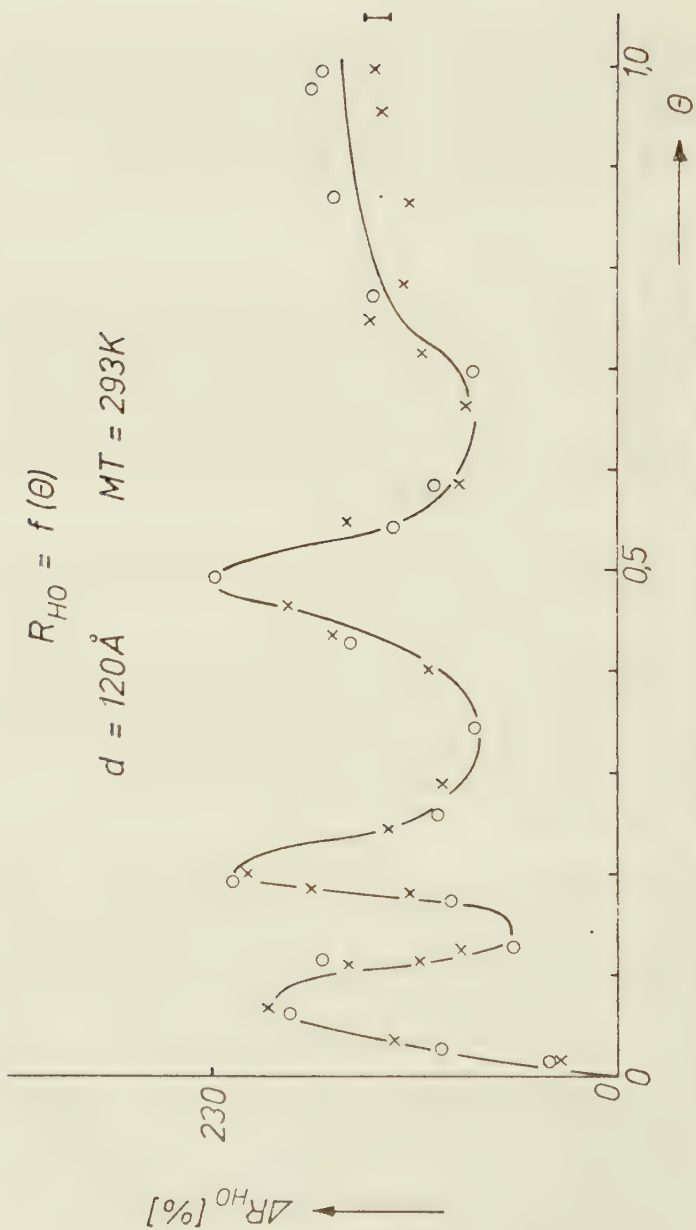


Abb. 25 Belegungsabhängigkeit von R_{H_2O} an zwei je $120 \text{ \AA}$ dicken Filmen bei 293 K

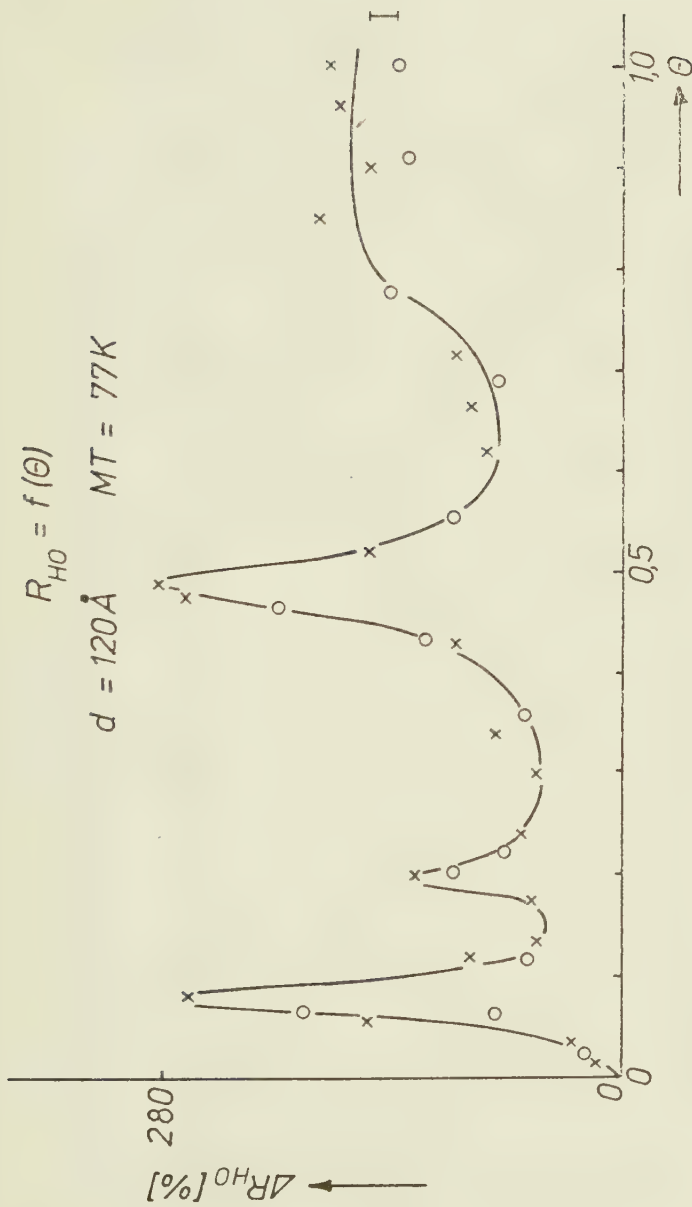


Abb. 26 Belegungsabhängigkeit von R_{H_0} an zwei je $120 \text{ \AA}$ dicken Filmen bei 77 K

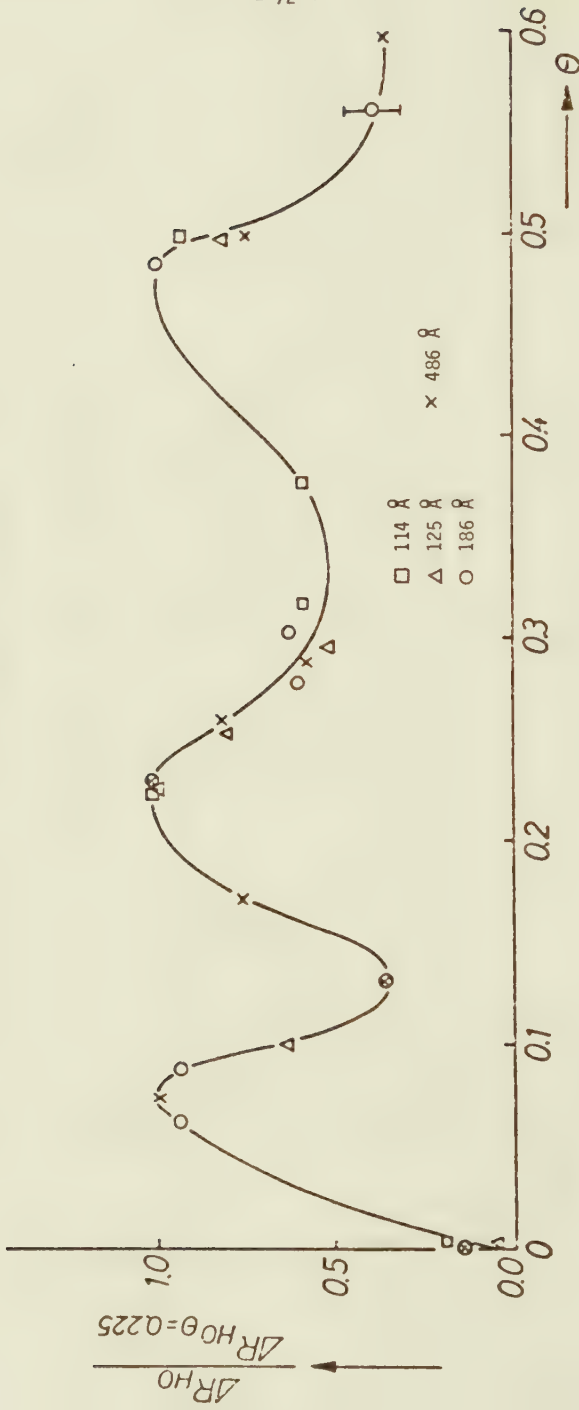


Abb. 27 Belegungsabhängigkeit von R_{H0} für verschiedene Schichtdicken im Bereich $\theta \leq 0,6$.

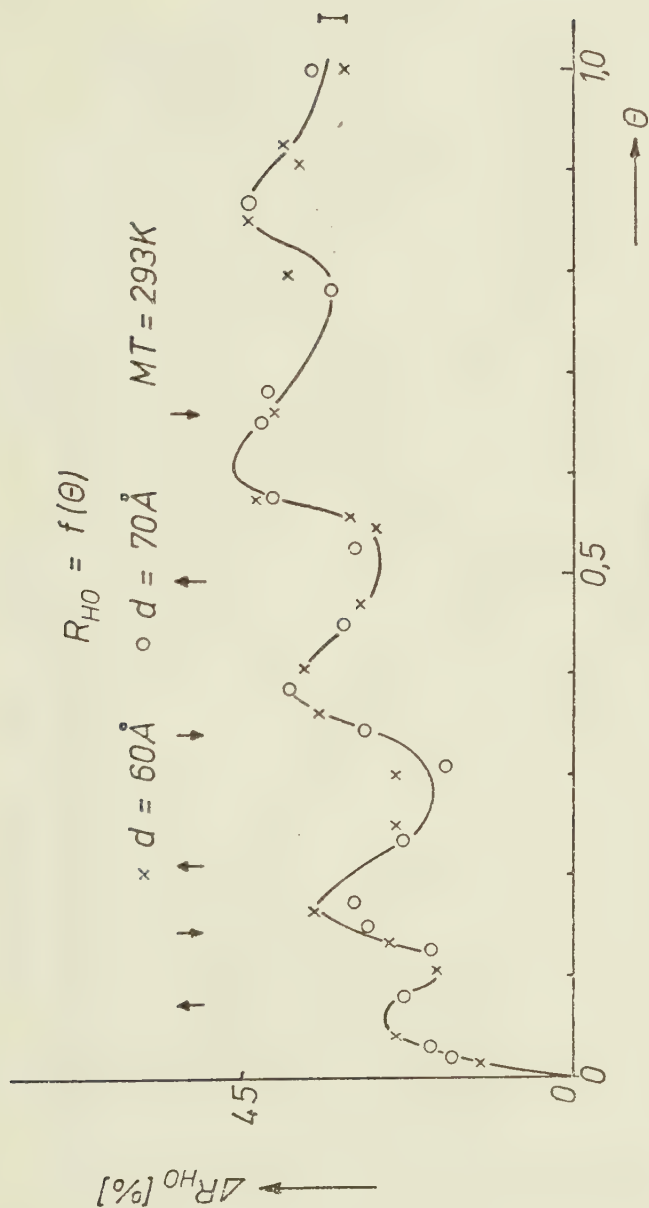


Abb. 28 Belegungsabhängigkeit von R_{H_0} an einem $60 \text{ \AA}$ (x) bzw. $70 \text{ \AA}$ (o) dicken Film bei 293 K . Die Pfeile geben die Lage der Minima und Maxima von R_{H_0} an.



Abb. 29 Belegungsabhängigkeit von R_{HE} an zwei je $120 \text{ \AA}$ dicken Filmen bei 293 K

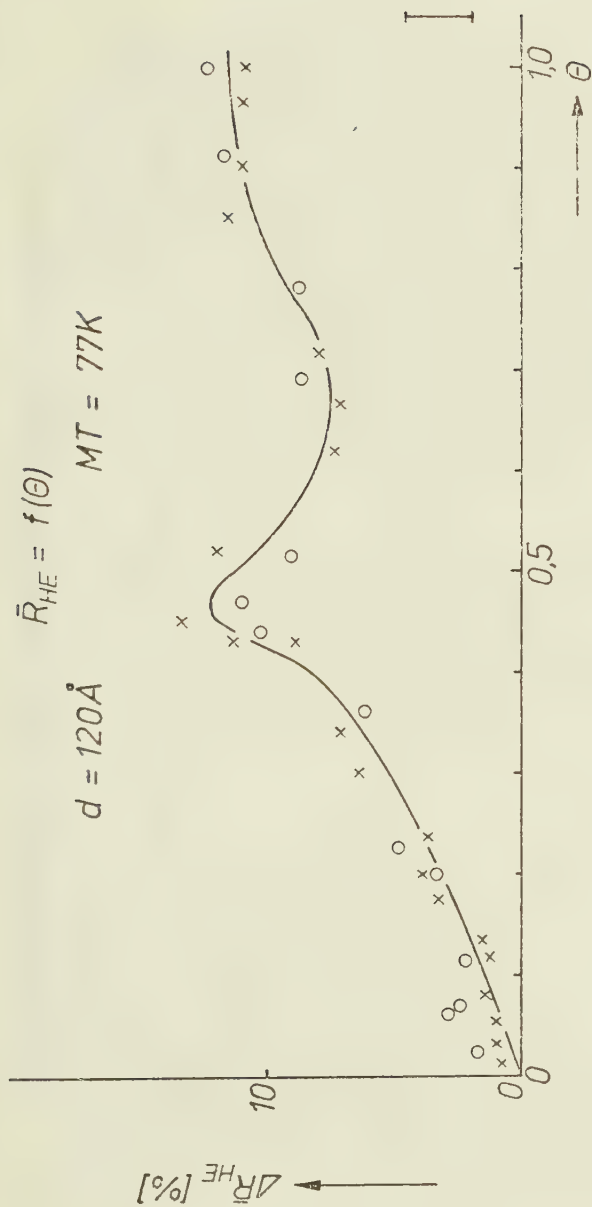


Abb. 30 Belegungsabhängigkeit von $\bar{R}_{HE}$ an zwei je $120 \text{ \AA}$ dicken Filmen bei 77 K

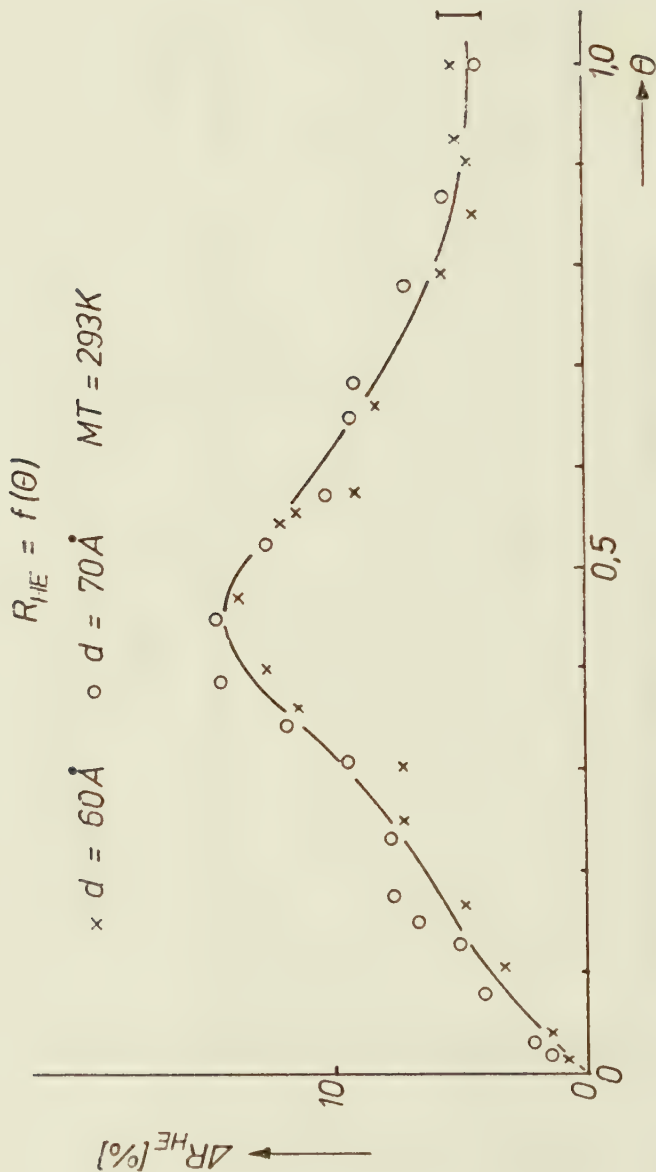


Abb. 31 Belegungsabhängigkeit von R_{HE} an einem $60 \text{ \AA}$ (x) bzw. $70 \text{ \AA}$ (o) dicken Film bei 293 K .

4.3.2.2 Magnetische Widerstandsänderung

Die ordentliche magnetische Widerstandsänderung zeigt ebenfalls ein oszillierendes Verhalten bei kleinen Belegungen, wobei Zu- und Abnahmen von $\Delta R_{\text{mag } 0}$ gegenüber dem Ausgangswert beobachtet werden (siehe Abb. 32). Bei Vollbelegung findet man stets eine Abnahme von $\Delta R_{\text{mag } 0}$. Die Belegungsabhängigkeit der gesamten magnetischen Widerstandsänderung wurde nicht eingehend untersucht, da von vornherein zu erwarten war, daß sich deren Beeinflussung in Anbetracht zu vieler unbekannter Parameter theoretisch kaum vernünftig deuten ließe. Allerdings wurde bei Vollbelegung auch hier eine Abnahme gefunden, wie auch früher schon berichtet wurde³²⁾. Diese Abnahme der magnetischen Widerstandsänderung kann möglicherweise auf eine Störung der Spinordnung durch die adsorbierten Molekeln zurückgeführt werden (siehe 3.2.2).

Im Zusammenhang mit der Diskussion der Kurvenform von ΔR_{mag} der reinen Filme als Funktion von B (Abb. 14) wurde das bei größeren Schichtdicken beobachtete Maximum mit magnetoelastischen Eigenschaften in Verbindung gebracht. Aus Abb. 24 ist ersichtlich, daß sich die Lage dieses Maximums bei der Adsorption verändert. Eine solche Beeinflussung von magnetoelastischen Eigenschaften durch Adsorption wird bei Nickel auch in der Literatur berichtet⁶⁶⁾⁶⁷⁾.

4.3.2.3 Sättigungsmagnetisierung

Abb. 33 zeigt die Änderung von $\bar{B}_S$ mit der Belegung für zwei je 120 Å dicke Filme und Abb. 34 die von B_S für einen 60 Å bzw. 70 Å dicken Film bei Raumtemperatur. Charakteristisch ist auch hier wieder, ebenso wie bei den dickeren untersuchten Filmen, das oszillierende Verhalten. Um dies zu verdeutlichen, sind die Meßpunkte von jeweils einem Film durch eine Kurve verbunden worden. Man beobachtet zunächst sowohl Werte höher als auch niedriger als der Ausgangswert. Dabei verläuft die Änderung der Sättigungsmagnetisierung oft zunächst gleichphasig, dann aber gegenphasig zu R_{H0} . Typisch sind die in jedem Fall gefundenen starken Änderungen im Übergangsbereich von gleich- zu gegenphasig.

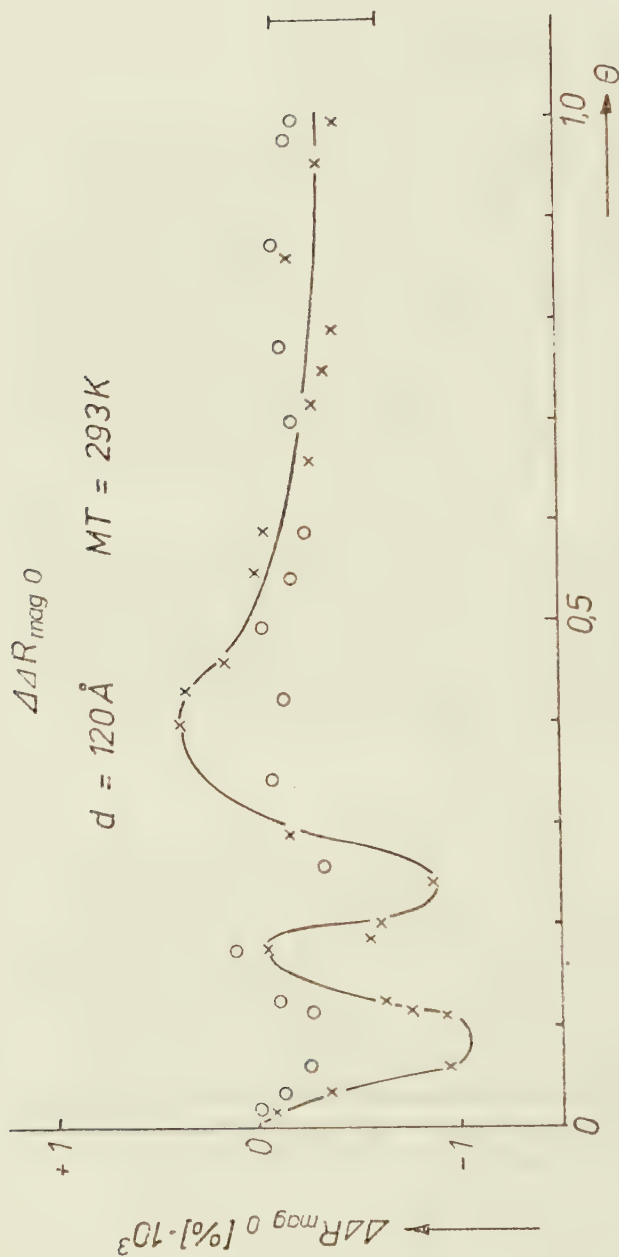


Abb. 32 Belegungsabhängigkeit der "ordentlichen" magnetischen Widerstandsänderung für zwei je $120 \text{ \AA}$ dicke Filme bei 293 K

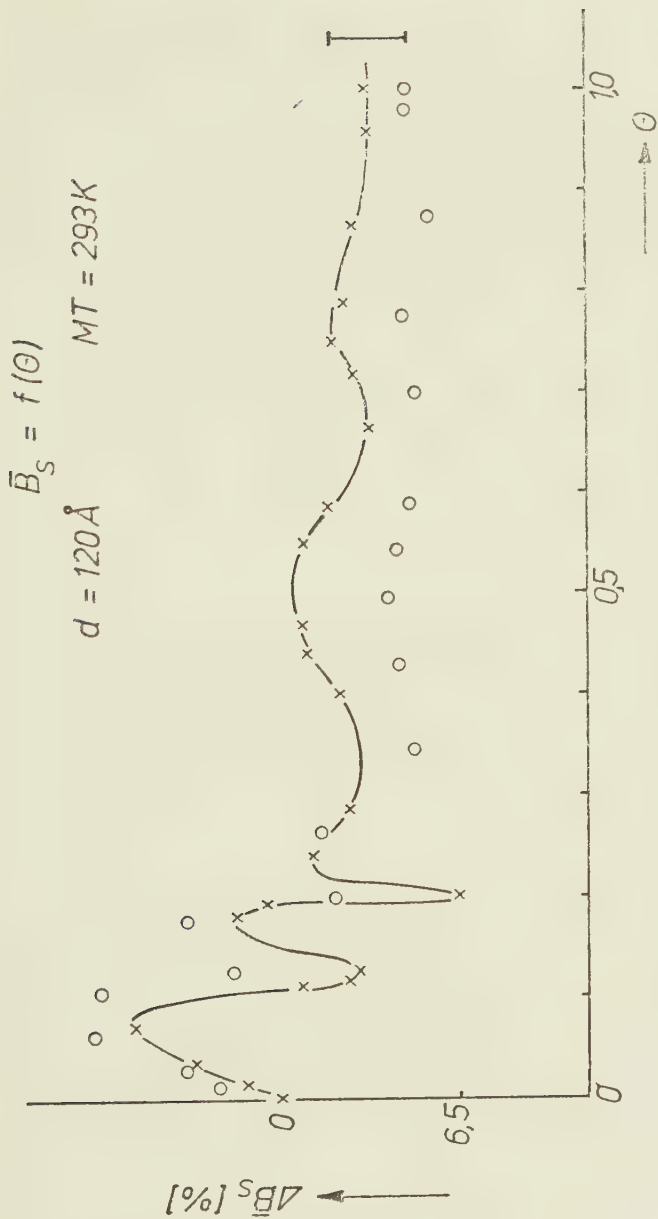


Abb. 33 Belegungsabhängigkeit von $\bar{B}_S$ für zwei je 120 Å dicke Filme bei 293 K



Abb. 34 Belegungsabhängigkeit von B_S für je einen 60 Å bzw. 70 Å dicken Film bei 293 K

Die Größe der maximal beobachteten Änderung ist weitgehend schichtdicken unabhängig. Bei größeren Belegungen ist stets eine Erniedrigung der Sättigungsmagnetisierung durch die Adsorption zu beobachten, wobei besonders bei den dünnen Filmen (60 Å und 70 Å) ab $\Theta = 0.6$ die Abnahme mit der Belegung nahezu linear erfolgt. Eine solche Abnahme wurde ebenfalls von Selwood³⁹⁾ gefunden und mit einer Auffüllung von d-Lücken erklärt. Diese Erklärung steht allerdings im Widerspruch zu Messungen des Oberflächenpotentials⁶¹⁾. Auch bei der Adsorption von Wasserstoff an Nickel wird eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung beobachtet⁶¹⁾⁶⁸⁾⁶⁹⁾.

Insgesamt ist zu den Meßergebnissen bezüglich der Beeinflussung der Sättigungsmagnetisierung zu bemerken, daß die Reproduzierbarkeit weit geringer ist, als etwa bei R_{HO} . Dies ist insofern nicht verwunderlich, als die Änderungen relativ gering sind und bei der Bestimmung sowohl die Fehler bei der Ermittlung von R_{HO} als auch R_{HE} eingehen.

4.3.3 Diskussion

Besonders intensiv untersucht wurde der Belegungsbereich $\Theta < 0,5$, da dort über einen weiten Bereich ein linearerer Zusammenhang zwischen Belegung und Widerstandsänderung besteht, so daß die Belegung besonders genau aus der Widerstandsänderung bestimmt werden kann. Angesichts des flachen Verlaufs der Widerstandsänderung bei Belegungen $\Theta > 0,5$ ergeben sich dort eher Unsicherheiten in der Belegungsbestimmung, worauf vermutlich auch die geringere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in diesem Bereich zurückzuführen ist.

Abb. 35 zeigt noch einmal zusammenfassend und schematisch den Einfluß der CO-Adsorption auf die untersuchten Größen für Belegungen $\Theta \leq 0,6$. Es fällt auf, daß die im Magnetfeld untersuchten Größen mit Ausnahme von $\bar{R}_{HE}$ bzw. R_{HE} ein oszillierendes Verhalten zeigen, wobei die Oszillationen der einzelnen Größen offensichtlich zueinander in Beziehung stehen, während der spezifische Widerstand ρ und R_{HE} bzw. $\bar{R}_{HE}$ nur ein Maximum aufweisen. Ihr Verhalten sei zunächst diskutiert.

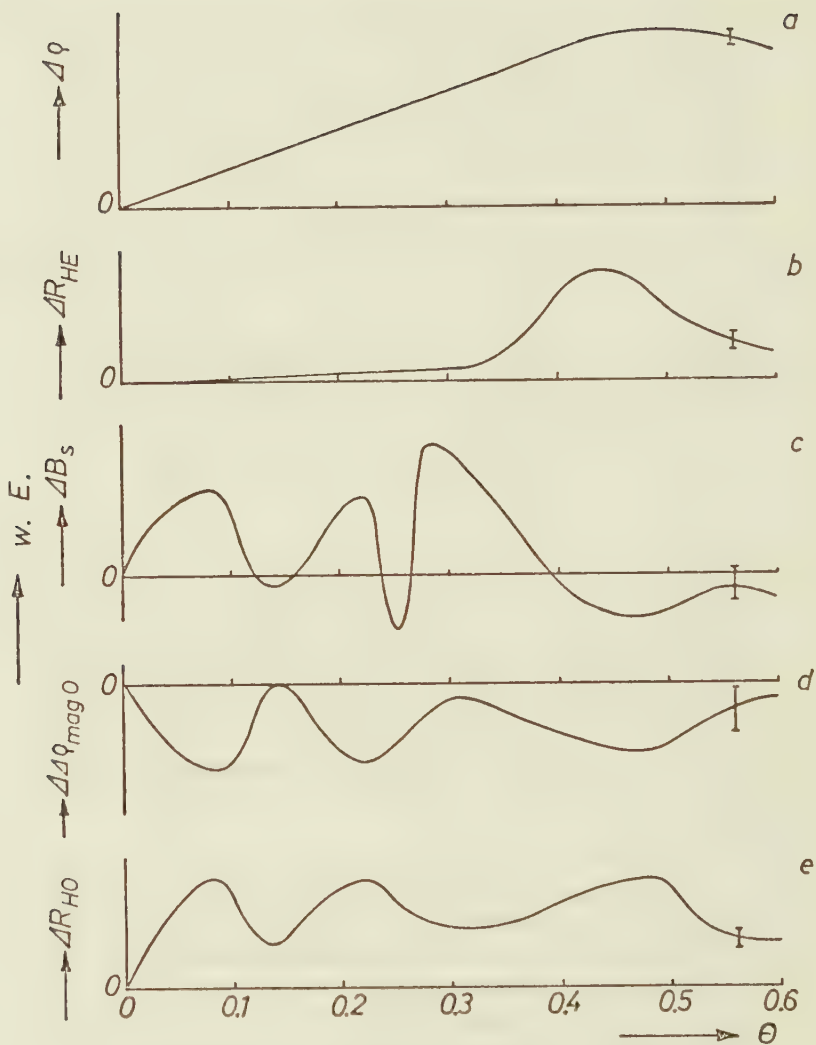


Abb. 35 Schematische Darstellung der Belegungsabhängigkeit der untersuchten Größen in Bereich $\theta \leq 0,6$ bei 293 K

In Absatz 3.2.3 wurde ausgeführt, daß für das Zustandekommen des außerordentlichen Hall-Effekts zusätzlich zur Zunahme des internen Magnetfeldes Streumechanismen diskutiert werden. Solche Streumechanismen beeinflussen aber auch den Widerstand ρ ohne Magnetfeld. Von Karplus und Luttinger⁶³⁾ wurde zunächst für tiefe Temperaturen und Streuung an Störstellen ein theoretischer Zusammenhang zwischen R_{HE} und ρ abgeleitet, der später für höhere Temperaturen unter Berücksichtigung der Streuung an Phononen und Magnonen erweitert wurde⁶⁵⁾, wobei der grundlegende Zusammenhang derselbe bleibt, nämlich:

$$R_{HE} = a\rho + b\rho^2 \quad (3)$$

(a, b = Konstante)

Zur Überprüfung dieser Beziehung können R_{HE} und ρ durch Veränderung der Schichtdicke oder der Störstellenkonzentration variiert werden.

Ein Vergleich von Abb. 15 und Abb. 18 zeigt, daß die Gleichung (3) für die Schichtdickenabhängigkeit von R_{HE} und ρ der reinen Filme nicht erfüllt ist. Auch früher schon konnte dieser Zusammenhang bei Filmen unterschiedlicher Dicke nicht bestätigt werden⁵³⁾. Da die Theorie von Karplus und Luttinger vor allem unter Berücksichtigung von Streueffekten an Gitterstörstellen entwickelt und magnetomorphe Effekte nicht berücksichtigt wurden, ist dies nicht verwunderlich. Andererseits zeigt ein Vergleich von Abb. 35a und 35b, daß bei der Adsorption an ein und demselben Film ein Zusammenhang in der von Gl. (3) geforderten Art qualitativ durchaus gefunden wird. In diesem Fall taucht keine Änderung der magnetomorphen Effekte auf, während die adsorbierten Moleküle Streuzentren bilden.

Es ist auf Grund der Meßwerte nicht auszuschließen, daß sich dem Kurvenverlauf mit einem ausgeprägten Maximum schwache Oszillationen überlagern. Hierauf wird in Anschluß an die Diskussion des Verhaltens der ordentlichen Hall-Konstanten noch einmal eingegangen.

Die Änderung der ordentlichen Hall-Konstanten bei der Chemisorption wurde von Comsa¹²⁾ auf eine Abnahme der Schichtdicke zurückgeführt. Sie versuchte, die unterschiedlichen Schichtdickenabhängigkeiten der Hall-Konstanten, die von früheren Autoren⁴⁸⁾⁴⁹⁾ an reinen Filmen gefunden wurden, für die Deutung der widersprüchlichen Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Adsorption zu nutzen.

Die in Abhängigkeit von der Belegung in dieser Arbeit gefundenen Oszillationen der ordentlichen Hall-Konstanten und des Magnetowiderstands auf Schichtdickenänderungen zurückzuführen ist aber deshalb kaum möglich, weil die Oszillationen in Abhängigkeit von der Schichtdicke Maxima im Abstand von mindestens $140 \text{ \AA}$ aufweisen, bei einer $120 \text{ \AA}$ dicken Schicht das Auftreten von drei Maxima also nicht erklärt werden könnte.

Da solche Oszillationen als Folge der Adsorption nur bei den magnetischen Eigenschaften zu beobachten sind, spielt für ihr Auftreten das Vorhandensein eines Magnetfelds vermutlich eine wesentliche Rolle.

So könnte etwa die Beteiligung von Spinwellen (Magnonen) in Betracht gezogen werden. Die Wechselwirkung von Spinwellen und adsorbierten Molekeln wurde experimentell und theoretisch verschiedentlich untersucht⁷⁰⁾⁷¹⁾⁷²⁾⁷³⁾²⁵⁾. Allerdings bietet sich vom gegenwärtigen Stand der Kenntnisse zumindest keine einfache, plausible Deutungsmöglichkeit der Oszillationen unter diesem Aspekt an.

Im folgenden soll dargelegt werden, wie das Auftreten der Oszillationen gedeutet werden könnte, wenn man annimmt, daß für die Ausbildung der Adsorptionsbindung Metallelektronen beansprucht werden und gleichzeitig die Quantisierung der Energiezustände der Elektronen im Magnetfeld berücksichtigt wird.

Für eine Beanspruchung von Elektronen bei der Adsorption von CO an Ni gibt es verschiedene experimentelle Hinweise⁷⁴⁾⁷⁵⁾⁷⁶⁾. Am interessantesten ist in diesem Zusammenhang wohl die Beobachtung, daß mit dem Auftreten des Chemisorptionspeaks im UPS-Spektrum des CO an Nickel eine Abnahme der Zustandsdichte an der Fermigrenze einhergeht⁷⁶⁾. Dies ist insofern von Bedeutung, als in der Theorie des Shubnikov-de Haas⁷⁷⁾⁷⁸⁾ -

und des de Haas-van Alphen⁷⁹-Effekts gezeigt wird, daß Hall-Konstante, Magnetowidstand und Magnetisierung mit der Besetzung des jeweils obersten Landau-Niveaus oszillieren. Während bei diesen Effekten eine Besetzungsänderung durch Veränderung des Magnetfelds und damit der relativen Lage der Landau-Niveaus zur Fermi-Energie E_F erreicht wird, können die Oszillationen in Abhängigkeit von der Belegung auf eine Besetzungsänderung durch Adsorption bei nahezu konstantem Magnetfeld zurückgeführt werden (siehe dazu auch (80), wo der dHvA-Effekt zur Untersuchung der Elektronenkonzentration in Legierungen verwendet wird).

Die Verhältnisse sollen in Abb. 36 veranschaulicht werden. Dargestellt ist dort die Besetzung der Landau-Niveaus nach Maßgabe der Zustandsdichte $Z(E)$ mit Elektronen. In Bild (a) ist das oberste Niveau bei angelegtem Magnetfeld voll besetzt. Der Abstand der Landau-Niveaus beträgt $(\hbar\omega_c)_0$. In Bild (b) wurde das Magnetfeld erhöht, der Abstand der Landau-Niveaus vergrößert $(\hbar\omega_c)_1$ und die Besetzung des obersten Niveaus vermindert, da dieses oberste Niveau nun näher an der Fermi-Energie E_F liegt und die unteren Niveaus in Bereiche höherer Zustandsdichten gelangt sind und jetzt mehr Elektronen aufnehmen können. In Bild (c) liegt wieder das ursprüngliche Magnetfeld an. Durch Adsorption werden zwei Elektronen beansprucht, so daß die Besetzung des obersten Niveaus der durch Erhöhung des Magnetfelds (Bild (b)) erhaltenen entspricht.

Die folgende Abschätzung, die freilich von dem stark vereinfachenden Modell des freien Elektronengases ausgeht, soll dazu dienen, zu zeigen, daß die beobachteten Oszillationen unter obigem Aspekt prinzipiell erklärbar wären:

Ein 100 Å dicker Nickelfilm hat bei einer Trägeroberfläche von 4 cm² ein Volumen von $4 \cdot 10^{-6}$ cm³, was bei einer Dichte von 9 g/cm³ einer Masse von $36 \cdot 10^{-6}$ g entspricht. Ein Mol Ni sind 59 g, also auf dem Träger etwa $5 \cdot 10^{-7}$ Mol, d.h. $6 \cdot 10^{23} \cdot 5 \cdot 10^{-7} = 3 \cdot 10^{17}$ Atome. Bei einer Breite des d-Bands im Ni von 4800 meV⁸¹⁾ teilen sich die Elektronen auf $4800/90 \approx 54$ Niveaus, wenn man $\hbar\omega_c = 90$ meV annimmt (siehe dazu 4.2.2). Im Mittel kommen auf ein Niveau also $\frac{3 \cdot 10^{17} \cdot 0,6}{54} = 3,3 \cdot 10^{15}$ Elektronen,

wenn ein Atom 0,6 Elektronen effektiv zur Verfügung stellt. Nimmt man an, daß pro adsorbiertes CO-Atom zwei Elektronen beansprucht werden⁷⁵⁾,

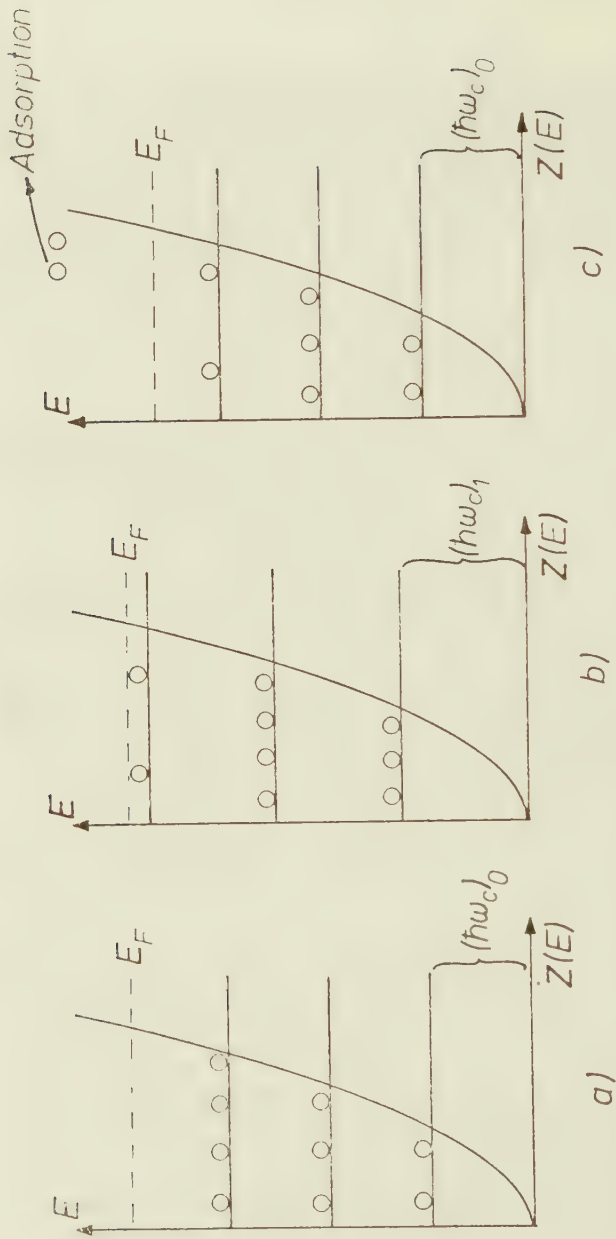


Abb. 36 Besetzung des obersten Landau-Niveaus bei $T = 0$ K

- a) bei angelegtem Magnetfeld H_0
- b) bei Erhöhung des Magnetfelds
- c) nach Adsorption

so würden bei Vollbelegung ($n \approx 10^{15}$ Atome/cm²) etwa $8 \cdot 10^{15}$ Elektronen beansprucht, also fast 3 Niveaus entleert, was etwa in Einklang mit der experimentellen Beobachtung von 3 Oszillationen steht.

Eine Voraussetzung für die Beobachtbarkeit solcher Quantenoszillationen bei Raumtemperatur ist, daß der Niveauabstand größer als kT ist. Dies wäre bei einem $\hbar\omega_c = 90$ meV der Fall, da kT bei Raumtemperatur etwa 25 meV beträgt.

Im realen Kristall muß darüber hinaus noch berücksichtigt werden, daß entscheidend für die beobachteten Effekte der Beitrag von Elektronen auf bestimmten Extremalbahnen ist. Noch weiter verallgemeinernd darf nicht übersehen werden, daß eigentlich wesentlich für die obige Interpretation nur die Existenz von diskreten elektronischen Niveaus mit hinreichenden energetischem Abstand ist, wobei die physikalischen Gründe für das Auftreten solcher Niveaus durchaus noch komplexerer Natur sein können, als im Fall der Landau-Niveaus des freien Elektronengases. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß bei der Untersuchung der Oberflächenreaktion von Ni und CO zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Magnetfeld bei Raumtemperatur an polykristallinem Material Oszillationen in der Reaktionsrate in Abhängigkeit vom Magnetfeld gefunden wurden, die als Quantenoszillationen gedeutet wurden⁸²⁾. Diese wurden auf eine neue Art von elektronischen Energiezuständen zurückgeführt, die früher schon theoretisch berechnet wurden⁸³⁾⁸⁴⁾.

Einen experimentellen Beitrag zur Überprüfung der oben dargelegten Überlegungen liefert ein Vergleich von Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Schichtdicken.

Der Vergleich von Abb. 25 und Abb. 26 zeigt, daß die Breite der Maxima der Oszillationen von R_{HO} bei einer Meßtemperatur von 77 K etwas kleiner ist als bei 293 K, bei jeweils gleicher Schichtdicke von 120 Å. Dies wäre im Rahmen der Theorie wegen der Fermi-Verteilung zu erwarten.

Aus Abb. 27, in der die Meßpunkte für R_{HO} in Abhängigkeit von θ bei verschiedenen Schichtdicken größer als 100 Å zusammengefaßt sind, wird deutlich, daß die Periode der Oszillationen, soweit aus den Meßpunkten zu er-

sehen ist, keine eindeutige Schichtdickenabhängigkeit zeigt. Eine solche Abhängigkeit wäre eigentlich zu erwarten, da die absolute Zahl der Zustände in einem bestimmten Landau-Niveau direkt proportional zur Schichtdicke ist. Andererseits muß berücksichtigt werden, daß nach Untersuchungen von Escherich⁸⁵⁾ der Rauigkeitsfaktor bei Schichtdicken über 100 Å mit der Schichtdicke zunimmt, so daß durch die vergrößerte Oberfläche mehr Teilchen adsorbiert werden können, so daß dadurch der Effekt der Schichtdickenvergrößerung kompensiert werden könnte. Tatsächlich findet man einen etwas kürzeren Abstand der Maxima bei 60 Å bzw. 70 Å dicken Filmen (Abb. 28) verglichen mit den 120 Å dicken Filmen (Abb. 25).

In diesem Zusammenhang muß auch die maximal beobachtete Amplitude bei den Oszillationen von R_{HO} in Abhängigkeit von der Belegung erwähnt werden. Abb. 37 zeigt ein ausgeprägtes Maximum der Amplitude des Maximums bei $\theta = 0,225$ bei 160 Å mit einer etwa linearen Abnahme gegen dickere Schichten und einem steileren Abfall gegen dünnere Schichten hin. Es fällt auf, daß das Maximum etwa mit dem aus der Schichtdickenabhängigkeit von R_{HO} abgeschätzten doppelten Zyklotronradius ($2r = 140$ Å) zusammenfällt. Sollten für die Oszillationen in Abhängigkeit von der Schichtdicke und in Abhängigkeit von der Belegung tatsächlich die gleichen "Extremalbahnen" verantwortlich sein, so wäre die Abnahme der Amplitude der zuletzt diskutierten Oszillationen unterhalb von 160 Å durchaus verständlich, da dann die Schichtdicke kleiner wird als der Durchmesser der Elektronenkreisbahn (140 Å), so daß ein Teil der Elektronen keine vollständigen Kreisbahnen beschreiben kann (vergl. Abschnitt 3.2.3.1).

Prinzipiell lassen sich diese Überlegungen auch auf den außerordentlichen Hall-Effekt übertragen. Es ist jedoch zu beachten, daß in dem Bereich, in dem $\bar{R}_{HE}$ bestimmt wird, sich das interne Magnetfeld und damit auch die Landau-Aufspaltung kontinuierlich ändert, so daß keine ausgeprägten Oszillationen mehr zu erwarten sind. Darüber hinaus ist wegen des schwächeren Magnetfeldes die Bedingung $\hbar\omega_c > kT$ u. U. nicht mehr erfüllt.

Der komplizierte Verlauf der Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Belegung mit dem immer wieder zu beobachtenden Phasenumschwung gegenüber R_{HO} läßt sich in dem bisher besprochenen einfachen Bild nicht

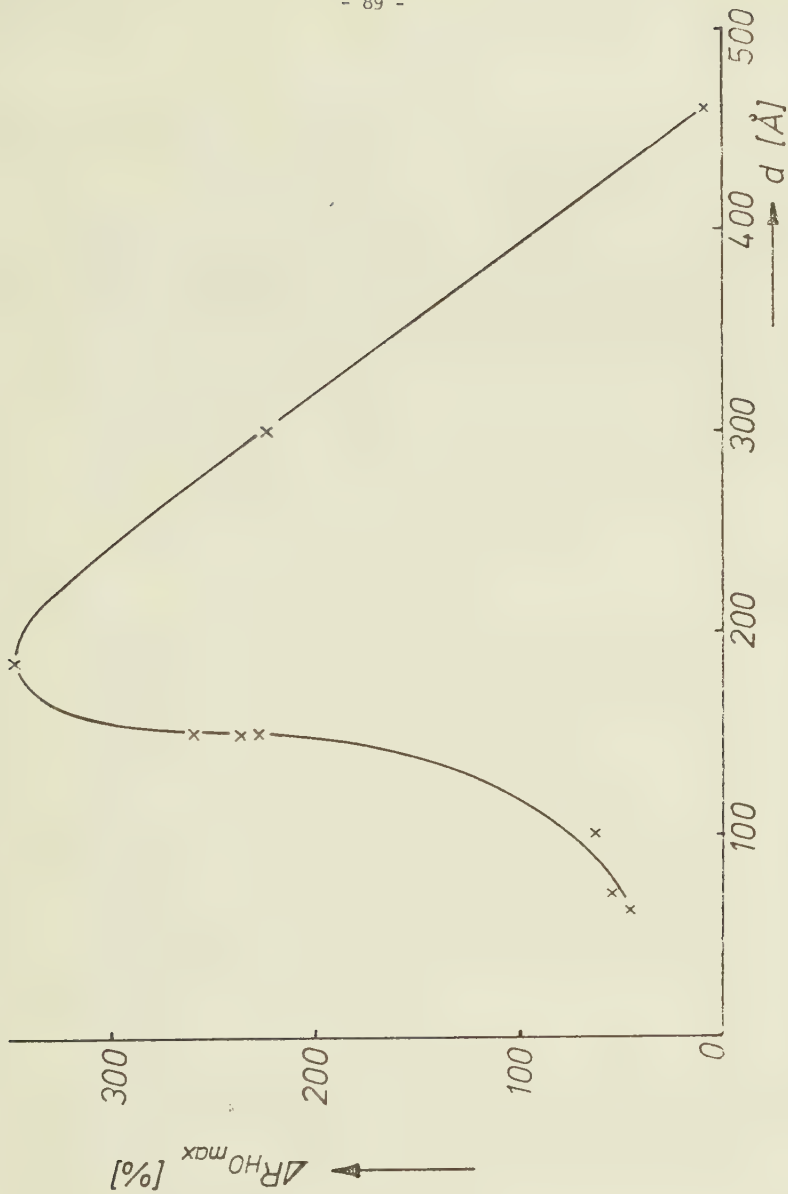


Abb. 37 Schichtdickenabhängigkeit der maximalen Amplitude des zweiten Maximums der Oszillationen von R_{HO}

erklären, was in Anbetracht der komplizierten Zusammenhänge zwischen Transporteigenschaften und Magnetisierung in Ferromagnetica auch nicht weiter verwunderlich ist.

Die ordentliche Widerstandsänderung verläuft zuweilen ebenfalls gleichphasig bzw. phasenverschoben zur Belegungsabhängigkeit von R_{H0} . Allerdings ist die Meßgenauigkeit hier zu gering, als daß sie weiterreichende Interpretationen rechtfertigen würde.

5. Zusammenfassung

Es wurde eine Apparatur zur Untersuchung der galvanomagnetischen Eigenschaften dünner Nickelfilme entwickelt. Durch Benutzung eines leistungsfähigen Metallpumpstandes wurde die Verwendung eines UHV-Manipulators ermöglicht. Dadurch konnte eine hohe Genauigkeit bei der Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeiten (homogene Schichten durch großen Aufdampfabstand) und bei der Bestimmung der ordentlichen Hall-Konstanten (höhere Magnetfelder durch geringeren Polschuhabstand) erreicht werden. Durch die direkte Messung des Magnetfelds und den Einsatz eines XY-Schreibers konnten die Hall-Spannung und die magnetische Widerstandsänderung kontinuierlich in Abhängigkeit vom Magnetfeld aufgezeichnet werden. In Verbindung mit einer Umpoleinheit für das Magnetfeld konnte somit auch das Hysteresis-Verhalten der Schichten studiert werden.

Die Untersuchung der reinen Nickelfilme zeigte, daß die magnetische Struktur stark von der Schichtdicke abhängt. Bemerkenswert sind die früher am Nickel noch nicht beobachteten Oszillationen der ordentlichen Hall-Konstanten und des Magnetowiderstands in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Verschiedene Hinweise sprechen dafür, daß es sich dabei um eine Art von Sondheimer-Oszillationen handeln könnte. Bei kleineren Schichtdicken konnte aus den symmetrischen Hall-Spannungskurven die Sättigungsmagnetisierung bestimmt werden. Damit wurde gezeigt, daß Messungen des Hall-Effekts als weitere Methode zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung dünner Nickelfilme in Betracht gezogen werden müssen. Dabei zeigen die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit der Schichtdicke, die aber nicht gegen Null geht.

Zur Untersuchung der Belegungsabhängigkeit, die in vorhergehenden Arbeiten über die galvanomagnetischen Eigenschaften an diesem System nicht verfolgt wurde, wurde zusätzlich zur Zugabemöglichkeit über Ampullen ein Ventilsystem mit Kapillare und Vorratskolben eingebaut, um Gaszugaben in möglichst kleinen Schritten zu ermöglichen.

Die Ergebnisse für das Verhalten der Meßgrößen bei Vollbelegung stimmen weitgehend mit denen früherer Autoren überein. Bei kleinen Belegungen wurde ein früher noch nicht beobachtetes oszillatorisches Verhalten der im Magnetfeld untersuchten Meßgrößen gefunden. Die beobachteten Oszillationen stehen offensichtlich in Zusammenhang mit elektronischen Quantenzuständen im Magnetfeld. Am intensivsten wurde das Verhalten der ordentlichen Hall-Konstanten untersucht. Zur Erklärung der Oszillationen wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der dem bekannten Shubnikov- de Haas-Effekt analog ist. Ein Vergleich der Belegungsabhängigkeit von Widerstand und außerordentlicher Hall-Konstante scheint die Theorie von Karplus und Luttinger zu bestätigen.

Lebenslauf

20.12.1947	geboren in Nürnberg
1954 - 1958	Besuch der Volksschule in Nürnberg
1958 - 1967	Besuch des Math.-Naturwiss. Dürer-Gymnasiums in Nürnberg
Juli 1967	Reifeprüfung
Oktober 1967	Immatrikulation an der Universität Erlangen-Nürnberg für das Fach Physik
Februar 1970	Diplomvorprüfung
April 1972 - Februar 1974	Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Mollwo
April 1974	Beginn der Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
Dezember 1976	Promotion

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990